

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

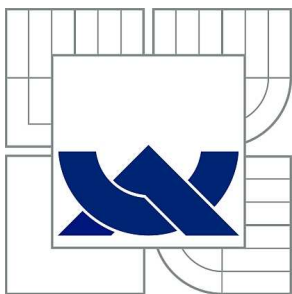
STUDIUM ROZKLADU OZÓNU NA PEVNÝCH POVRŠÍCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

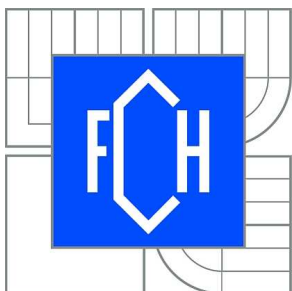
ELIŠKA KREJSKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# STUDIUM ROZKLADU OZÓNU NA PEVNÝCH POVRŠÍCH

STUDY OF OZONE DECOMPOSITION ON SOLID SURFACES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

ELIŠKA KREJSKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0434/2009</b>	Akademický rok: <b>2009/2010</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Eliška Krejsková</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Studium rozkladu ozónu na pevných površích

### Zadání bakalářské práce:

Metodika stanovení koncentrace ozónu

Seznámení se s principem generace ozónu a kinetickými procesy

Stanovení rozkladu ozónu vlivem různých pevných materiálů (sklo, kovy, aj. materiály)

### Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Eliška Krejsková  
Student(ka)

-----  
Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce je zaměřena na prozkoumání rozkladu ozónu, ke kterému dochází při styku s pevnými povrchy. Cílem je zjistit, který materiál rozkládá ozón nejméně, a tím pádem je nejvhodnější k výrobě potrubí pro dopravu ozónu z místa výroby do místa použití. V teoretické části jsou popsány důležité vlastnosti ozónu, způsoby jeho výroby, stanovení koncentrace a vztah ozónu k nejrůznějším pevným povrchům. V experimentální části bylo zkoumáno, v jaké míře dochází k rozkladu ozónu vlivem pěti běžně dostupných kovových materiálů (nerez, mosaz, měď, hliník a železo). Měření bylo prováděno ve skleněné trubici (Liebigův chladič), do které se vkládaly duté trubky z daných materiálů. Skrz tuto trubici procházel ozón, jehož koncentrace se na výstupu stanovovala dvěma metodami: jodometrickou titrací a spektrofotometricky. Bylo změřeno a porovnáno několik sérií při různých reakčních časech, různých experimentálních podmínkách (průtok vzduchu, výkon ozonizátoru) a při použití technického a syntetického vzduchu, jelikož vlhkost technického vzduchu má podstatný vliv na rozklad ozónu. Ze získaných výsledků bylo vyhodnoceno, že nejvhodnější materiály pro zmíněné použití jsou nerez a hliník.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

ozón, rozklad ozónu, stanovení koncentrace ozónu, jodometrická titrace, spektrofotometrie

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis is focused on the study of ozone decomposition which occurs during its contact with solid surfaces. The aim is to find out which material causes the lowest ozone decomposition and that is why it is the most suitable material for pipelines used for ozone transportation from a place of production to a place of application. In the theoretical part important properties of ozone, possibilities of its production, methods of ozone determination and relation of ozone to different solid surfaces were described. In the experimental part there was investigated how much ozone is decomposed by five commonly available metal materials (stainless steel, yellow brass, copper, aluminium and iron). Measurements were realized in the glass tube (Liebig condenser). Hollow pipes made of particular material were inserted into this tube. Ozone passed through this glass tube and ozone concentration was determined on its output by two methods: the iodometric titration and spectrophotometry. Several series were measured and compared by different set-up conditions like reaction time, experimental parameters (flow rate of air, input power of the ozone generator) and two types of gas – technical and synthetic air (because moisture contained in technical air can cause ozone decomposition) were used. The most suitable materials – stainless steel and aluminium were determined according to gained results.

## **KEY WORDS**

ozone, ozone decomposition, determination of ozone concentration, iodometric titration, spectrophotometry

KREJSKOVÁ, E. *Studium rozkladu ozónu na pevných površích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za odbornou pomoc při vypracování experimentální části a cenné rady během následné tvorby této práce. Dále děkuji doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D. za zprostředkování zkoumaných materiálů a další technické úpravy potřebné k naměření dat v laboratoři plazmochemie.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
2.1	Ozón a jeho vlastnosti .....	8
2.2	Využití ozónu .....	11
2.3	Generace ozónu .....	12
2.3.1	Generace elektrickým výbojem.....	13
2.3.2	Výroba ozónu fotochemickou metodou .....	14
2.3.3	Výroba ozónu chemickou metodou.....	14
2.3.4	Výroba ozónu termickou metodou .....	14
2.3.5	Generace ozónu elektrolýzou .....	14
2.3.6	Výroba ozónu radiochemickou a chemonukleární metodou.....	15
2.4	Metody stanovení ozónu .....	15
2.4.1	Chemické metody stanovení ozónu.....	15
2.4.1.1	Jodometrická metoda.....	15
2.4.1.2	Titrace v plynné fázi.....	16
2.4.1.3	Metoda s využitím indiga .....	16
2.4.2	Fotochemické metody stanovení ozónu .....	16
2.4.2.1	Absorpce záření v UV oblasti .....	16
2.4.2.2	Chemiluminiscenční a fluorescenční metody .....	17
2.5	Vztah ozónu k pevným povrchům.....	17
2.6	Rozkladné reakce ozónu.....	19
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>21</b>
3.1	Instrumentace .....	21
3.1.1	Reakční nádoba .....	21
3.1.2	Generátor ozónu .....	22
3.1.3	Ostatní příslušenství a chemikálie.....	22
3.2	Metodika a průběh experimentu.....	22
3.3	Metody stanovení ozónu .....	23
3.3.1	Jodometrická titrace .....	23
3.3.2	Spektrofotometrická metoda .....	23
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>25</b>
4.1	Série měření skrz prázdnou reakční trubici.....	25
4.1.1	Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 0,5 min.....	26
4.1.2	Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 1,0 min.....	28
4.1.3	Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 5,0 min.....	29
4.2	Série měření skrz reakční trubici se zkoumanými materiály .....	31
4.3	Série měření za použití syntetického vzduchu .....	35
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>37</b>

# 1 ÚVOD

Ozón je známý především jako plyn tvořící ozónovou vrstvu, která chrání Zemi před pronikáním nebezpečného UV záření. Velmi užitečné je ovšem i jeho široké využití v nejrůznějších oblastech.

Ozón je vysoce silné oxidační činidlo, díky tomu dokáže likvidovat nejrůznější vysokomolekulární látky, organické sloučeniny, jedovaté aromatické látky, chlorované bifenyly, fenoly, kyanidy, síru, železo, mangan a další. Má silné sterilizační a desinfekční účinky, ničí téměř všechny známé bakterie, viry a mikroorganismy, dokonce má schopnost deaktivace karcinogenů.

Díky těmto účinkům se ozón používá k úpravě pitné i užitkové vody pro odstranění nežádoucích faktorů, jako jsou zabarvení, pach, chuť a snížení obsahu zdraví škodlivých látek. Jeho použití je sice v současné době nákladnější než při čištění vody chlórem, ale zato významně rychlejší, účinnější a bez negativních dopadů na zdraví člověka. Ozón se rozkládá pouze na kyslík, takže nedochází ke vzniku žádných vedlejších produktů, jako je tomu u použití chlóru, kdy mohou ve vodě vznikat nebezpečné trihalomethany.

Velmi významné využití ozónu je na dezinfekci a dezodorizaci vzduchu v nejrůznějších prostorách. Účinně působí proti šíření plísní a dalších mikroorganismů a odstraňuje nežádoucí pachy všemožných původů.

Dále se ozón používá ve zdravotnictví, jednak jako desinfekční prostředek, ale i při tzv. ozónové terapii, jelikož byl prokázán pozitivní účinek nízkých koncentrací ozónu na lidský organismus. Také nalézá uplatnění v chemickém průmyslu při oxidačních procesech, v různých odvětvích potravinářského průmyslu, v textilním průmyslu k bělení vláken a textilií a v papírenském průmyslu k bělení celulózy.

Spektrum využití ozónu v současnosti je tedy velmi široké a ve všech případech je třeba zajistit, aby byla jeho výroba co nejefektivnější. Ozón je totiž plyn velice nestálý a snadno podléhá rozkladu, obzvlášť má-li možnost reagovat s nějakou látkou nebo pevným povrchem. Jeho uskladnění je velice obtížné, proto se generátory ozónu aplikují přímo v místě využití. Ovšem i z generátoru do konkrétního místa je nutno nějakým způsobem ozón dopravit. K tomu je zapotřebí použít potrubí z takového materiálu, který nezpůsobuje žádný nebo alespoň co nejmenší rozklad ozónu.

Proto je cílem této práce prozkoumat, jak se běžně dostupné kovové materiály chovají ve styku s ozónem, které z nich způsobují jeho významný rozklad a které naopak ozón nerozkládají vůbec, nebo jen v minimálním množství, a jsou proto vhodné pro výrobu potrubí, ve kterém by při dopravě ozónu z generátoru do místa použití docházelo k co nejmenšímu snížení koncentrace ozónu, a tím i ke snížení nákladů na jeho výrobu.

Ozón lze vyrábět z čistého kyslíku, ale také ze vzduchu. Technický vzduch ovšem obsahuje vzdušnou vlhkost, která může být další příčinou způsobující rozklad ozónu již při jeho výrobě. Proto bude úkolem této práce také porovnat množství vyrobeného ozónu z technického vzduchu a ze syntetického vzduchu (vzniklého smíšením dusíku a kyslíku).



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Ozón a jeho vlastnosti

Ozón ( $O_3$ ) je tříatomovou alotropickou modifikací kyslíku. Je to nestálý plyn, těžší než vzduch, s charakteristickým dráždivým zápachem, podle kterého byl také pojmenován. Název ozón vytvořil roku 1840 německý chemik Christian Friedrich Schönbein z řeckého slovesa *ozein*, jenž znamená „vydávat vůni“. Za standardních podmínek ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $101,325\text{ kPa}$ ) je ozón světle modrý plyn, ochlazením na teplotu varu  $-111,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  kondenzuje na tmavě modrou kapalinu a při teplotě tuhnutí  $-192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  se vytváří pevná látka modro-fialové barvy. Ozón je velmi silné oxidační činidlo. Je nestabilní a samovolně se rozkládá na kyslík reakcí [1] [2]:



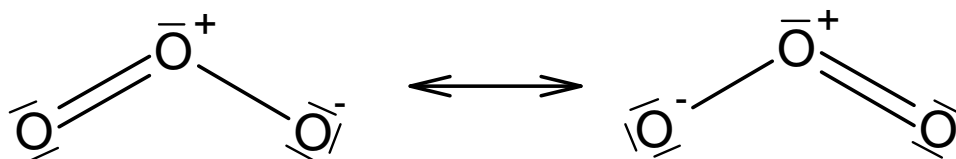
Za normálních podmínek je poločas rozpadu molekuly ozónu 45 minut, přičemž rychlost rozkladné reakce se zrychluje se zvyšující se teplotou a také působením některých chemických sloučenin a radikálů. Tento rozklad může být za zvýšené teploty nebo za přítomnosti kovů explozivní. Výbušný je i ozón v kapalném a pevném skupenství, rozkládá se na kyslík [2].

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti ozónu [3]

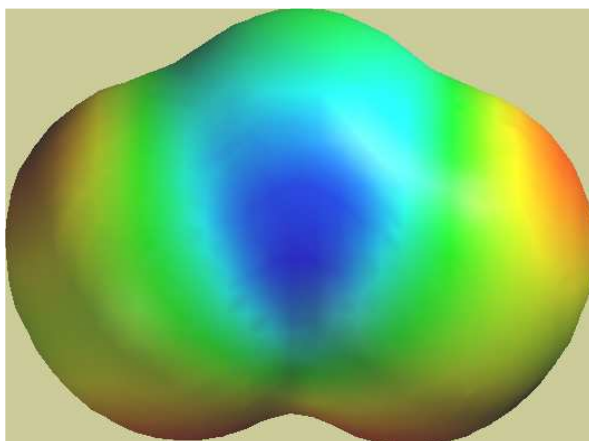
	molární hmotnost [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	47,998
	teplota varu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-111,9$
	teplota tuhnutí [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-192,5$
	rozpuštnost ve vodě [ $\text{g}/100\text{ml}$ ] (při $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	105
<b>kapalná fáze</b> (při tlaku $101,325\text{ kPa}$ a teplotě varu)	hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	1352
	výparné teplo [ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	316,3
<b>kritický bod</b>	kritická teplota [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-12,2$
	kritický tlak [ $\text{kPa}$ ]	5573
	kritická hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	540
<b>trojný bod</b>	teplota trojného bodu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$-192,5$
	tlak trojného bodu [ $\text{kPa}$ ]	0,00114
<b>plynná fáze</b>	hustota [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (při tlaku $101,325\text{ kPa}$ a teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	2,141
	měrný objem [ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ] (při tlaku $101,325\text{ kPa}$ a teplotě $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0,519
	měrná tepelná kapacita [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ] (při konstantním tlaku $100\text{ kPa}$ a teplotě $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	0,039

Molekula ozónu je lomená, kde vazebný úhel je  $116,8^{\circ}$  a vzdálenost mezi centrálním atomem kyslíku a oběma krajními atomy je  $127,8\text{ pm}$ . Na rezonanční struktuře (viz obr. 1) lze vidět, že centrální atom kyslíku má kladný náboj a dva krajní atomy mají záporný náboj

poloviční velikosti. Tento fakt a také lomená struktura molekuly způsobují značný dipólový moment (0,54 D) [1]. Rozložení elektronové hustoty pak zachycuje obr. 2.



Obr. 1: Rezonanční struktura molekuly ozónu



Obr. 2: Zobrazení elektronové hustoty molekuly ozónu [4]

Ozón patří mezi vysoce toxické látky. Lze rozeznat čichem již při velmi nízkých koncentracích (od cca  $10 \mu\text{l}\cdot\text{m}^{-3}$ ), které ovšem nejsou nijak škodlivé. Při delší expozici a vyšší koncentraci ozónu (nad cca  $350 \mu\text{l}\cdot\text{m}^{-3}$ ) se dostavuje pálení očí, v nosu a v krku, v některých případech tlak na hrudi, kašel a bolest hlavy. Se zvyšující se koncentrací ozónu se tyto příznaky zhoršují. Koncentrace nad  $21\,000 \mu\text{l}\cdot\text{m}^{-3}$  způsobují v závislosti na době expozice bezvědomí, krvácení plic a posléze smrt [5].

Ozón má velký význam pro živé organismy. Přirozeně se vyskytuje v atmosféře, a to z 90 % ve stratosféře, kde tvoří tzv. ozonosféru, a z 10 % při zemském povrchu jako tzv. troposférický ozón [6].

Ve stratosféře ve výšce 15-50 km (s maximem kolem 25 km) se nachází tenká ozónová vrstva, která chrání zemský povrch před škodlivým UV zářením, a to především před UV-B. Stratosférický ozón vzniká působením UV záření na molekuly kyslíku  $\text{O}_2$ , které štěpí na volné atomy O, a ty pak reagují s  $\text{O}_2$  za vzniku tříatomových molekul ozónu. Takto vzniklý ozón se ve stratosféře nehromadí, ale opět rozkládá, rovněž působením ultrafialového záření. Takto se udržuje přirozená rovnováha, která byla ovšem narušena člověkem. V současnosti dochází k úbytku ozónové vrstvy zejména kvůli produkci fluorochlorouhlovodíků (FCC), nazývané též freony [6] [7]. FCC jsou vysoce stabilní molekuly, proto nereagují v nižší atmosféře a dostávají se až do stratosféry. Zde vlivem UV záření již dochází k porušení jejich vazeb a následnému uvolňování volných atomů chlóru, které rozkládají ozón reakcí:

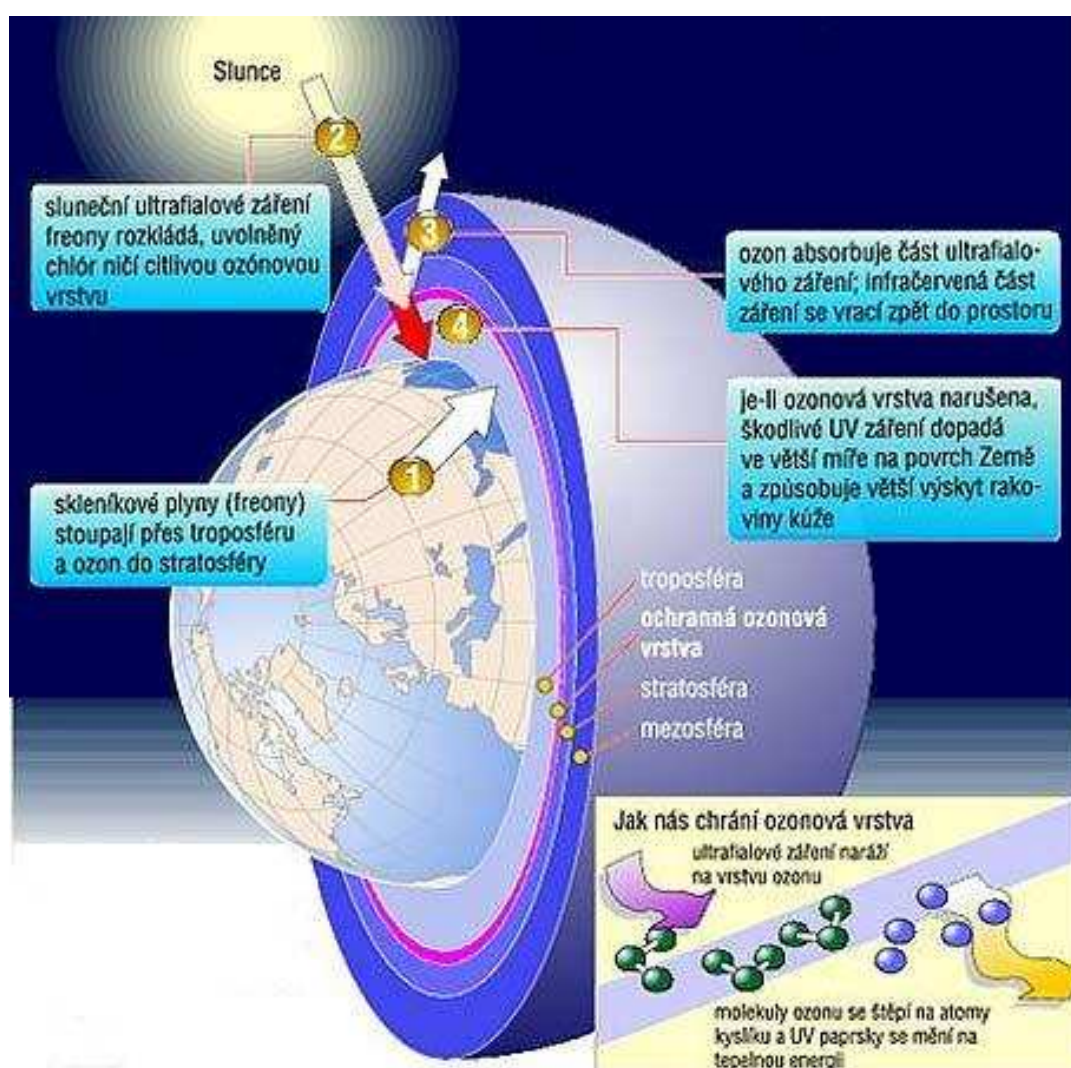


ClO je pak velmi snadno rozrušován volnými atomy kyslíku podle rovnice:



kdy se uvolňuje opět atom chlóru, který pak rozkládá další molekulu  $O_3$ , a cyklus se opakuje. Při porušení ozónové vrstvy dochází k pronikání UV záření na zemský povrch, které zde způsobuje zvyšování rizika rakoviny kůže, oční choroby, oslabení imunitního systému u lidí a snížený růst zelených rostlin. Jak nás chrání ozónová vrstva schematicky znázorňuje obr. 3. Množství stratosférického ozónu se udává v Dobsonových jednotkách DU, přičemž 1 DU je celkové množství ozónu, které by při tlaku na zemském povrchu tvořilo vrstvičku 0,01 mm [7].

Troposférický ozón ve spodní části atmosféry má negativní vliv na živé organismy a životní prostředí. Je to jeden z činitelů způsobujících městský smog. Vzniká reakcí slunečního záření se znečištěným vzduchem obsahujícím uhlovodíky a oxidy dusíku, což jsou emise z automobilového provozu, průmyslové výroby a ze spalování fosilních paliv. Zvýšené množství ozónu ve velkých městech způsobuje kardiovaskulární a dýchací potíže. Také může způsobit zápal plic a zvýšit četnost astmatických záchvatů [7] [8] [9].



Obr. 3: Znázornění ozónové vrstvy a dějů, které probíhají v atmosféře [10]

## 2.2 Využití ozónu

V současné době má ozón široké využití v chemickém průmyslu, a to díky svým dezinfekčním a sterilizačním účinkům. Oxidací likviduje vysokomolekulární sloučeniny, chlorované bifenylly, jedovaté aromatické látky, fenoly, organické látky, kyanidy, síru, železo, mangan. Má schopnost dezaktivace karcinogenů. Silný dezodorizační efekt způsobuje rozrušení zapáchajících látek a tím redukcí zápachu a chuti. Ozón má mimořádně velkou mikrobiocidní účinnost, působí na téměř všechny známé bakterie, viry a mikroorganismy. Výhodou je, že se rozkládá na kyslík a nezanechává žádné vedlejší produkty [2].

Ozón je nejúčinnější dezinfektant pro úpravu vod, a to především pro úpravu pitné vody. Má několikanásobně vyšší dezinfekční účinky než chlór. Rychlost oxidativní rozkladné reakce organických i anorganických kontaminantů je díky jeho vysokému redoxnímu potenciálu a vysoké reaktivitě mnohem větší než u chlóru [11]. Nevýhodou chlóru je také vznik trihalomethanů (THM). THM jsou látky vznikající reakcí chlóru s určitými funkčními skupinami přirozeně se vyskytujících organických látek (humínové kyseliny, metabolity řas atd.). Mezi THM patří především chloroform (který je převládajícím produktem), bromdichlormethan, dibromchlormethan a bromoform. Přítomnost THM ve chlórem upravené vodě (v koncentraci řádu  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) může mít za následek riziko v podobě dlouhodobé toxicity. Je to zejména kvůli přítomnosti chloroformu, protože může mít karcinogenní a mutagenní účinky. Ozón se používá při úpravě pitné vody nejen jako dezinfektant, ale odstraňuje také železo a mangan a oxiduje organické látky. Oxidace organických látek má za následek zlepšení organoleptických vlastností vody, jako je barva, chuť a pach, a odstranění mutagenních a karcinogenních sloučenin [12]. Například odstranění manganu probíhá podle rovnice:



kde vzniklá sraženina  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  lze snadno odfiltrovat. Ozón se používá také pro čištění odpadních vod, průmyslových vod, vody v bazénech a pro úpravu a dezinfekci vody ve stravovacích zařízeních [11].

Další aplikací ozónu je dezodorizace a desinfekce vzduchu. Díky svým oxidačním schopnostem dokáže ozón ze vzduchu eliminovat chemické sloučeniny a ničit patogenní mikroorganismy, čímž odstraňuje vlastní příčinu zápachu a udržuje vzduch hygienicky čistý. Odstraňuje například zápach cigaretového kouře, pachy z ovzduší v kuchyních, restauracích a ve skladech potravin, pachy organického původu z čističek odpadních vod a mnoho dalších. Používá se k dezodorizaci a desinfekci vzduchu v prostorách, kde se vyskytuje velké množství lidí, jako jsou například divadla, konferenční místnosti, dále pak v kancelářích, nemocnicích, hotelích, veřejných prostorách, restauracích, atd. Aplikují se buď vyšší koncentrace ozónu za nepřítomnosti lidí, zvířat a rostlin, nebo menší koncentrace za běžného provozu [5] [11].

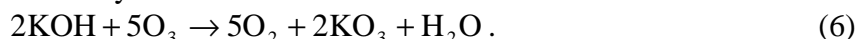
Důležité využití ozónu je také v zemědělství a potravinářství. Plynný ozón se používá ve skladovacích prostorách různých potravin a zemědělských plodin. Během uskladnění dokáže ničit plísně, bakterie, kvasinky a další mikroorganismy vznikající na povrchu produktů. Navíc má pozitivní efekt na metabolismus potravin a plodin, a také likviduje nežádoucí pachy. Tímto zvyšuje možnou dobu uskladnění, během které zůstává zachována kvalita produktů. Při aplikaci je ovšem nutno dodržet vhodnou koncentraci ozónu, vhodnou relativní vlhkost

vzduchu a dobu expozice. Tyto podmínky jsou odlišné pro různé druhy zemědělských plodin a potravin [11] [13].

Ozón má různorodé využití v preparativní a analytické chemii, ve farmaceutickém, organickém a anorganickém chemickém průmyslu. Jelikož je to velmi silné oxidační činidlo, používá se především pro uskutečnění mnoha oxidačních reakcí. Ozón například snadno oxiduje kovové ionty na vyšší oxidační stav za účelem jejich separace nebo eliminace (např. oxidace různých rozpustných solí kovů na nerozpustné soli, které lze oddělit). Dále se ozón využívá pro přípravu ozonidů. Ozonidový anion  $O_3^-$  vzniká redukcí ozónu. Deriváty tohoto anionu jsou explozivní a musí se uchovávat při nízkých teplotách. Jsou známy ozonidy všech alkalických kovů, například  $KO_3$  lze připravit dle rovnice:



ale také reakcí s hydroxidem draselným:



Charakteristickými produkty organických reakcí ozónu jsou organické ozonidy a peroxidy, které vznikají ze sloučenin obsahujících nenasycené dvojnou nebo trojnou vazbu. Tyto sloučeniny jsou významné především jako meziproducty při různých syntézách, a to zejména při ozonolýze. Ozonolýza je štěpení alkenů nebo alkynů prostřednictvím ozónu, kdy dvojná nebo trojná vazba uhlík-uhlík je nahrazena dvojnou vazbou s kyslíkem. Výsledek reakce závisí na typu násobné vazby a na reakčních podmínkách. Oxidací alkenů ozónem vznikají alkoholy, aldehydy nebo ketony nebo karboxylové kyseliny. Při ozonolýze alkynů se tvoří anhydridy kyselin nebo diketony. Specifické reakce ozónu s násobnou vazbou uhlík-uhlík se využívá též v chemických analýzách [11].

Ozón se používá také ve zdravotnictví. Jednak na ochranu a dezinfekci ovzduší v chirurgických sálech, infekčních odděleních, porodnicích, čekárnách apod., ale také při tzv. ozónové terapii, kterou se v současnosti léčí mnoho chorob, jako jsou bércové vředy, poruchy prokrvení tkání, bakteriální a plísňová onemocnění, záněty jater, dna, likvidace nádorových buněk aj. Preventivně se mohou používat ozonizované krémy pro ochranu povrchu pokožky proti infekcím, ozónové obklady a obvazy při první pomoci a další přípravky. Ozón se používá také v nemocničních prádelnách pro bezvirové praní textilií [14].

Dále se ozón využívá v textilním průmyslu k bělení nejrozličnějších vláken a textilií [11]. A také v papírenském průmyslu k šetrnému a ekologickému bělení celulózy [3].

## 2.3 Generace ozónu

Pro vznik většího množství ozónu je nezbytná přítomnost atomárního kyslíku nebo volných radikálů obsahujících kyslík, popřípadě excitovaných molekul kyslíku. Exotermická reakce vede většinou k tvorbě ozónu dle rovnice:



kde je za nízkých a středních teplot poměrně vysoká hodnota rovnovážné konstanty. Rovnováha endotermické reakce:



je zvýšením teploty posunuta ke vzniku ozónu, avšak hodnota rovnovážné konstanty zůstává zanedbatelná dokonce i při teplotě několika tisíc Kelvinů.

Ozón lze generovat několika způsoby, jako je generace elektrickým výbojem, fotochemickou metodou, chemickou metodou, termickou metodou, elektrolýzou nebo chemonukleární metodou [11].

### 2.3.1 Generace elektrickým výbojem

Generace elektrickým výbojem je nejrozšířenější způsob výroby ozónu. Z mnoha různých forem elektrických výbojů jako je tichý (bariérový) výboj, doutnavý výboj, korónový výboj, Geisslerův výboj, obloukový výboj, jiskrový výboj a vysokofrekvenční výboje, má nejširší uplatnění tichý výboj. Při průchodu kyslíku, vzduchu nebo určitých plynů obsahujících kyslík elektrickým výbojem dochází k produkci kyslíkových atomů a kyslíkových iontů, z kterých se tvoří ozón.

V plynném prostoru mezi dvěma elektrodami jsou vždy přítomné volné elektrony, které jsou urychlovány působením rozdílu potenciálů mezi elektrodami. Elektrické pole a dosažená rychlost závisí na délce trajektorie, po které se elektrony pohybují, tj. vzdálenost mezi elektrodami. Během pohybu elektronů po trajektorii dochází k nepružným srážkám s atomy a tím vznikají další ionty. Když se vytvoří dostatečné množství iontů a na elektrodách se naakumuluje dostatečně velký náboj, dochází vlivem napětí k iniciaci výboje. Během výboje se plyn stává vodivý a mezi elektrodami začne protékat proud.

Jednotlivé formy výbojů se liší dle těchto parametrů:

- druh použitého napětí (stejnosměrné nebo střídavé)
- amplituda napětí
- frekvence napětí
- vzdálenost mezi elektrodami
- druh a materiál elektrod
- plyn v prostoru mezi elektrodami
- stav plynu (teplota, tlak)

Jak již bylo řečeno, z ekonomického a praktického hlediska je pro generaci ozónu nejvhodnější tichý (bariérový) výboj, a to při vysokém napětí bez jiskry a dalších viditelných jevů. Je to jednak proto, že tichý výboj má nejnižší vodivost, a také proto, že okolí tichého výboje je „nejchladnější“ v porovnání s jiskrovým a obloukovým výbojem. Médium v prostoru výboje se nazývá plazma. Je to homogenní plazma skládající se z neutrálních atomů O, neutrálních molekul  $O_2$  a  $O_3$ , z jejich kladných iontů, které byly vytvořeny výbojem, a z elektronů. V ozonizátorech používaných pro realizaci tichého výboje jsou dvě paralelně umístěné elektrody, mezi které je přiváděno vysoké napětí. Elektrody jsou vzájemně od sebe oddělené dielektrikem a dvěma vybíjecími komorami, kterými proudí plyn. Některé molekuly kyslíku v přiváděném plynu se rozpadají na atomární kyslík, který okamžitě reaguje s volnými molekulami  $O_2$  a vzniká ozón [11].

Ozón se vyrábí z kyslíku, ze vzduchu, ze vzduchu obohaceného kyslíkem, nebo z dalších plynů obsahujících kyslík (např.  $CO_2$ ). Negativní efekt na generaci ozónu má přítomnost vodních par. Molekuly vody snižují koncentraci atomárního kyslíku a tím přímo přispívají k rozkladu ozónu, tím pádem je množství vygenerovaného ozónu menší [11] [15].

### 2.3.2 Výroba ozónu fotochemickou metodou

Při fotochemické metodě výroby ozónu dochází vlivem UV záření k disociaci kyslíku nebo jiných molekul obsahujících kyslík nebo excitovaných molekul kyslíku. Tím se generují volné atomy kyslíku, jež jsou nutné pro vznik ozónu. K tomuto účelu se používají UV lampy, které musí emitovat záření o určité vlnové délce elektromagnetického záření. Mnoho fotochemických metod využívá jevu probíhajícího na povrchu kovů, oxidů kovů a kovových solí. Například pokud je směřováno záření o vlnové délce 253,7 nm na povrch rtuti, kudy zároveň prochází kyslík, dochází k reakci způsobující tvorbu ozónu:



(excitované atomy a molekuly jsou značeny <sup>\*</sup>) [11].

### 2.3.3 Výroba ozónu chemickou metodou

Tímto způsobem lze připravit pouze malé množství ozónu, které nenachází uplatnění v průmyslu, ale zato se využívá v laboratořích. Ozón může být generován jako vedlejší produkt určitých chemických reakcí, při kterých vzniká atomární kyslík. Je to například rozklad některých sloučenin obsahujících kyslík, reakce peroxidových sloučenin s kyselinami, reakce fluoru s vodou apod. [11].

### 2.3.4 Výroba ozónu termickou metodou

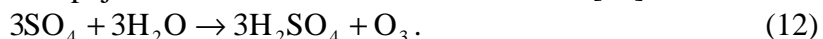
Termická metoda přípravy ozónu je taktéž založena na produkci atomů kyslíku, které reakcí s molekulárním kyslíkem vytváří ozón. Disociace  $\text{O}_2$  na  $\text{O}$  nastává při vysokých teplotách a vzniklé produkty jsou zhaseny. Tím se zabrání rychlému termickému rozkladu ozónu a dočasně je stabilizován. Tato metoda ovšem také není komerčně využívána [11].

### 2.3.5 Generace ozónu elektrolýzou

Při elektrolýze sloučenin obsahujících kyslík, jako jsou vodné roztoky kyselin a zásad, dochází na anodě k tvorbě kyslíkových atomů a radikálů obsahujících kyslík, ze kterých kromě kyslíku může vznikat značné množství ozónu. Tento jev nastává při nízkých teplotách a při vysoké proudové hustotě. Například při elektrolýze roztoku kyseliny sírové dochází k disociaci  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na záporně nabitý kyselý radikál, který na anodě ztrácí elektrony dle rovnice:



Takto vytvořený kyselý radikál vstupuje do reakce s vodou za vzniku ozónu [11]:



### 2.3.6 Výroba ozónu radiochemickou a chemonukleární metodou

Při tomto způsobu výroby ozónu se využívá působení různých elementárních částic jako je  $\alpha$ -záření, katodové paprsky, neutrony nebo gama-záření. Tato metoda se stala použitelnou v praxi především díky rozšíření nukleárních reaktorů. Chemonukleárními procesy lze vyrobit několik stovek tun ozónu denně [11].

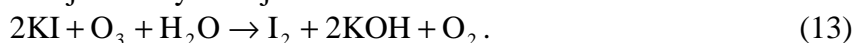
## 2.4 Metody stanovení ozónu

Stanovení koncentrace ozónu se využívá v nejrůznějších oblastech, a to jak v průmyslu, tak v laboratořích, nebo třeba pro stanovení množství ozónu v atmosféře. Metod stanovení množství ozónu je v dnešní době velmi mnoho, lze je rozdělit do dvou hlavních skupin: *chemické metody* a *fotochemické metody*. Mimoto se používá ještě *kolorimetrická metoda s využitím indiga*, a to především pro stanovení ozónu ve vodě. Z chemických metod se nejvíce využívá jodometrická metoda, pomocí níž lze stanovit přesné (absolutní) množství ozónu. Nevýhodou této metody ovšem je, že nelze provádět průběžná měření. Kontinuální stanovení množství ozónu je ale možné u absorpce záření v ultrafialové oblasti, jenž patří mezi nejpoužívanější fotochemické metody. Dále jsou popsány nejvhodnější metody pro stanovení ozónu v plynné fázi a na závěr kolorimetrická metoda s využitím indiga pro stanovení ozónu ve vodě [11] [16].

### 2.4.1 Chemické metody stanovení ozónu

#### 2.4.1.1 Jodometrická metoda

Tato analytická metoda je nejstarší metodou stanovení množství ozónu. Používá se pro určení nízkých i vysokých koncentrací ozónu. Metoda je založena na reakci ozónu s roztokem alkalického jodidu, při které se z jodidu vyloučí jod:



Vyloučený jod zbarví roztok žlutě až hnědě. Množství jodu lze poté stanovit vlastní titrací thiosíranem sodným v kyselém prostředí:



kde se redukce jodu na jodid projeví odbarvením žlutohnědého roztoku. Pro zcitlivění reakce se před koncem titrace přidává škrobový roztok, který reaguje se stopami jodu a zbarvuje titrovaný roztok do modra. Nebo lze množství vyloučeného jodu stanovit spektrofotometericky změřením absorpance roztoku při vlnové délce  $\lambda_{\text{max}}$  (tj. vlnová délka, při které je absorpance nejvyšší).

U jodometrických metod je nežádoucí přítomnost jiných oxidačních látek, které by mohly reagovat s jodidem, jako jsou například oxidy dusíky, které mohou být přítomny při generaci ozónu ze vzduchu. Nežádoucí efekt oxidů dusíku lze však eliminovat průchodem generovaného ozónu skrz adsorbent, jako je například manganistan sodný, který je specifický právě pro oxidy dusíku [11] [16].



### 2.4.1.2 Titrace v plynné fázi

Tato metoda je založena na reakci ozónu s oxidem dusnatým, která probíhá ve dvou krocích:



Poprvé ji použil Saltzman a Gilbert pro stanovení ozónu v atmosférickém vzduchu. Vzorek vzduchu se smíchá se směsí NO a N<sub>2</sub> v nerezovém reaktoru při sníženém tlaku. Oxid dusičitý, vznikající v ekvivalentním množství ku ozónu, se absorbuje v N-(1-naftyl)-ethylendiamintetraoctové kyselině a vzniká fialová sloučenina, která se stanoví kolorimetricky [11].

### 2.4.1.3 Metoda s využitím indiga

Je to jednoduchá, rychlá a selektivní metoda používaná zejména pro stanovení ozónu v pitné a odpadní vodě, ale lze ji použít i pro stanovení atmosférického ozónu. Ozón odbarvuje roztok indiga trisulfonátu v kyselém prostředí, štěpí totiž dvojné vazby C=C v molekule indiga za vzniku bezbarvé sloučeniny. Pokles absorbance při 600 nm je úměrný množství ozónu. Existují dva typy kolorimetrických metod s využitím indiga: spektrofotometrická a vizuální. U spektrofotometrické je spodní limit detekce 2 µg·l<sup>-1</sup> a u vizuální 10 µg·l<sup>-1</sup>. Sekundární oxidanty produkované ozónem v přírodní vodě, jako jsou peroxid vodíku nebo chloritany, u této metody nepůsobí rušivě, chlór může být zamaskován [17] [18] [19].

## 2.4.2 Fotochemické metody stanovení ozónu

### 2.4.2.1 Absorpce záření v UV oblasti

Metoda stanovení ozónu absorpcí záření v UV oblasti je nejpoužívanější z fotochemických metod. Využívá absorpci elektromagnetického záření při průchodu látkou, a to při vlnové délce 253,7 nm, protože absorpční koeficient pro ozón je při této vlnové délce největší. Proto se jako zdroj UV záření používá rtuťová výbojka, z jejíhož spektra se vybere čára právě o vlnové délce 253,7 nm. Toto záření je nasměrováno na dva fotoelektrické články, na jeden přímo a na druhý skrz absorpční kyvetu. Přítomnost ozónu v kyvetě způsobí redukci intenzity prošlého záření, a tím i rozdíl mezi proudy fotoelektrických článků.

Schopnost částice pohlcovat záření o dané vlnové délce charakterizuje absorpční účinný průřez  $\sigma(\nu)$  nebo absorpční koeficient  $k(\nu)$ . Oba jsou definovány Beer-Lambertovým zákonem. Pro absorpční účinný průřez platí:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma(\nu)N}, \quad (16)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření na absorbující sloupec plynu,  $I(\nu)$  je intenzita prošlého záření,  $\sigma(\nu)$  je absorpční účinný průřez a  $N$  je počet absorbujících částic (molekul nebo atomů) nacházejících se ve válci se základnou o ploše 1 cm<sup>2</sup>. Absorpční účinný průřez se většinou udává v jednotkách Megabarn (Mb), přičemž platí 1 Mb = 10<sup>-18</sup> cm<sup>2</sup>. Pro absorpční koeficient platí:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)l}, \quad (17)$$

kde  $l$  je dráha, kterou prošel paprsek v daném prostředí a  $k(\nu)$  je absorpční koeficient. Vztah mezi absorpčním účinným průřezem a absorpčním koeficientem lze určit pomocí Loschmidtova čísla  $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19}$  molekul·cm<sup>-3</sup>, které udává počet molekul nacházejících se v jednom cm<sup>3</sup> za normálních podmínek ( $T_0 = 273,15$  K,  $p_0 = 101\,325$  Pa). Při práci za jiných než normálních podmínek, tj. při teplotě  $T$  a tlaku  $p$ , je nutno místo skutečné dráhy paprsku  $l$  prošlé daným prostředím dosadit do Beer-Lambertova zákona tzv. redukovanou tloušťku  $x$ :

$$x = \frac{pT_0}{p_0T} l. \quad (18)$$

Při absorpci záření ve směsi plynů, kde koncentrace  $i$ -tého druhu molekul je  $c_i$  a platí

$\sum_{i=1}^n c_i = 1$ , je nutno použít Beer-Lambertův zákon ve tvaru [11] [16]:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-x \sum_{i=1}^n c_i k_i}. \quad (19)$$

#### 2.4.2.2 Chemiluminiscenční a fluorescenční metody

Chemiluminiscenční metoda se používá pro stanovení malých koncentrací ozónu v plynné fázi. Nejvíce přístrojů využívajících tuto metodu pracuje na základě chemiluminiscenční reakce ethylenu s ozónem:



při které je emitováno chemiluminiscenční záření, jehož intenzita je úměrná koncentraci  $\text{O}_3$ . Záření spadá do oblasti 300 až 600 nm a má maximum v 435 nm. Tato metoda je specifická pro ozón a je vhodná pro měření koncentrace ozónu v okolním vzduchu.

Alternativní metodou je méně používaná chemiluminiscenční reakce ozónu s rhodaminem B a kyselinou galovou.

Existují také přístroje pro stanovení ozónu využívající fluorescenci, které ale nejsou příliš používané v praxi. Ozón zde reaguje s akridinem, který absorbuje záření v UV oblasti a emituje fluorescenční záření s maximem při 482 nm [11].

### 2.5 Vztah ozónu k pevným povrchům

Při posuzování materiálů, které přicházejí do styku s ozónem, bereme v ohled dvě hlediska. Jednak je to rozsah poškození daného materiálu oxidačními účinky ozónu a dále vlastní schopnost materiálu podporovat nebo katalyzovat rozklad ozónu.

Většina kovů je silně oxidována ozónem. Korozivní efekt nastává od 2–3 ppm, částečně za přítomnosti vlhkosti. V určité míře lze tomuto efektu zabránit např. lakováním nebo jinou povrchovou úpravou kovu. Vhodné kovové konstrukční materiály odolné vůči ozónu jsou nerezová ocel a epoxidovaný hliník, při nízkých teplotách odolávají i vysokým koncentracím ozónu. Ve většině případů kovy podporují rozklad ozónu, některé z reakcí jsou katalytické.

Účinnými katalyzátory jsou například železo, zinek, rtuť, platina a stříbro. Za nízkých teplot jsou nejlepšími katalyzátory vzácné kovy.

Ozón neoxiduje *sklo*, ani ve styku s ním nepodléhá rozkladu. Mohl by to být proto ideální materiál pro výrobu potrubí a různých nádob, ovšem nevýhodou je jeho křehkost. Pro větší mechanické zatížení lze použít ocel vyloženou sklem.

Další vhodné materiály jsou některé *plasty*, a to především fluorované polymery. Jsou odolné vůči ozónu a nepodporují jeho rozklad, proto jsou výhodné pro výrobu potrubí, těsnění i jako konstrukční materiály. Obzvláště dobré vlastnosti mají PTFE a polydichlordifluorethylen, jež odolávají i vysokým koncentracím ozónu. Tyto polymery se používají i jako povrchová úprava ocelových lahví pro uskladnění koncentrovaného ozónu. Při nižších koncentracích  $O_3$  mohou být použity také PVC a PE [11].

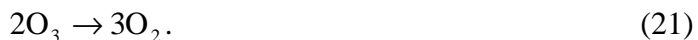
*Kaučuk*, který se používá jako materiál pro těsnění, potrubí a další komponenty, reaguje aktivně s ozónem a při styku s vysoce koncentrovaným  $O_3$  může dokonce dojít k jeho vzplanutí. Na ozón jsou zejména citlivé gumové komponenty, které jsou vystaveny mechanickému namáhání a mohou se v nich vytvářet trhlinky. Při vyšších koncentracích  $O_3$  pak dochází k dalšímu křehnutí, které může vést až k úplnému rozkladu materiálu. Přírodní kaučuk (cis-1,4-polyizopren) či syntetický styren-butadien jsou nenasycené polymery a podléhají proto ozonolýze štěpením dvojných vazeb  $C=C$ , což vede ke změně jejich vlastností. Jiné syntetické gumy mají výrazně lepší odolnost vůči ozónu [11] [20].

Velice důležité je odstranění kontaminantů, především nenasycených organických látek a dalších redukčních činidel, ze stěn potrubí a nádob, kterými prochází ozón. Tyto látky totiž silně podporují rozklad ozónu a jejich přítomnost může dokonce způsobit explozi. To platí například pro obyčejný tuk, který se používá jako maz na zábrusy. Ten je nutné nahradit jinými lubrikanty (např. fluorované uhlovodíky), které mají dobrou odolnost ku ozónu. Při nižších koncentracích  $O_3$  lze použít silikonový maz, ale jen dočasně, po určité době dochází k jeho oxidaci [11].

Jelikož má ozón široké uplatnění, jsou v současnosti potřeba i materiály, které ho naopak rozkládají, a to v místech, kde je ho nadbytek a mohlo by tím dojít k poškození lidského dýchacího systému. K tomuto účelu bylo vyvinuto mnoho filtračních materiálů. Ozón rozkládají heterogenní katalyzátory obsahující kovy, jako jsou Cu, Mn, Co, Fe, Ni, Ti, Ag a jejich oxidy. Kromě katalyzátorů obsahují tyto filtry různé sorbenty (např. silikagel) či vláknité materiály, jako jsou uhlíková vlákna a polymerní materiály používané jednak jako pórovitý nosič a také pro tvorbu vazby s ozónem. Ozón je vázán různými cyklickými polymery (např. polyaren estery, polymery obsahující síru, thioestery, nenasycené polycykloolefiny), které mohou být použity v práškové formě, jako granule, filmy, nátěry a vláknité materiály. Vysoce aktivní materiály rozkládající ozón jsou materiály obsahující polystyren [21]. Další filtry odstraňující nadbytečný ozón jsou např. silikagel s Ag [22] a silikagel s absorbovanými Co-ionty [23], jež způsobují heterogenní katalytický rozklad ozónu. Jako katalyzátory působí také oxidy železa, kobaltu, niklu, stříbra a manganu. Aktivita katalyzátoru výrazně závisí na jejich krystalové struktuře, na přítomnosti vlhkosti a dalších faktorech [11].

## 2.6 Rozkladné reakce ozónu

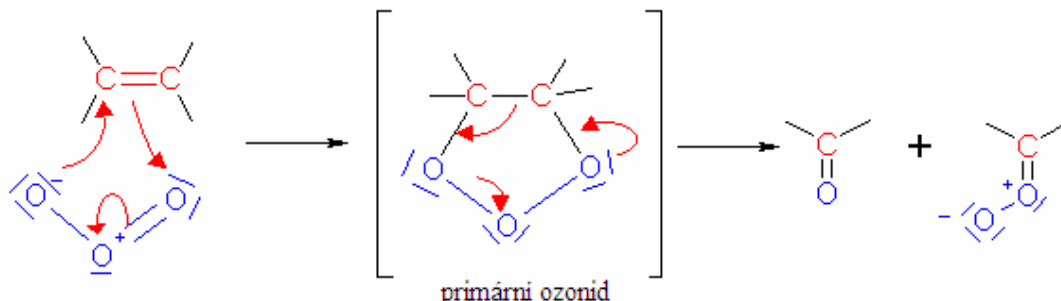
Ozón je nestabilní plyn a poměrně rychle se samovolně rozkládá na  $O_2$  dle rovnice:



Při teplotě  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$  je poločas rozpadu 45 minut. Při teplotě  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a stejném tlaku je poločas rozpadu jen 20 minut [2].

Rozklad ozónu urychlují, kromě zvýšené teploty, nejrozličnější chemické sloučeniny (všechny nenasyčené organické sloučeniny, které mohou být snadno oxidovány), některé plyny (např. chlór), velké množství katalyzátorů (různé kovy), mnoho oxidů kovů, uhlík a také styk ozónu s pevnými povrchy (viz kapitola 2.5) [11]. Příklady některých rozkladných reakcí jsou následně uvedeny.

Rozklad ozónu způsobující štěpení dvojné vazby  $C=C$  u nenasyčených organických sloučenin (ozonolýza), např. degradace přírodního kaučuku (viz kapitola 2.5) [20]:



Obr. 4: Reakční mechanismus ozonolýzy [20]

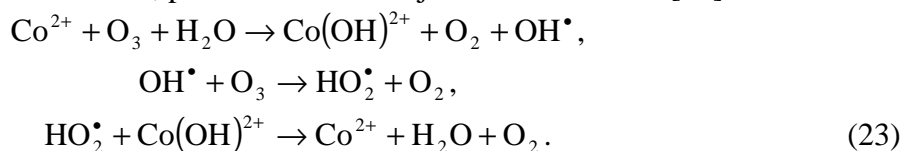
Rozklad molekul ozónu, tvořících ozónovou vrstvu, chlórem, který je uvolňován štěpením fluorochlorouhlovodíků, je popsán v kapitole 2.1.

Ozón oxiduje většinu kovů (kromě zlata, platiny a iridia) na oxidy kovů ve vyšším oxidačním stavu, přičemž dochází k jeho rozkladu. Například měď je oxidována ozónem takto [11]:



Oxidace manganu ozónem, jež se využívá k odstranění Mn při úpravě pitné vody, je uvedena v kapitole 2.2.

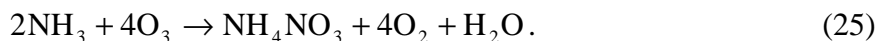
Katalyzovaný rozklad ozónu kobaltem probíhající na filtru tvořeném ze silikagelu, na kterém jsou  $Co^{2+}$  ionty absorbované, probíhá dle následujícího mechanismu [22]:



Při rozkladné reakci ozónu s uhlíkem vzniká oxid uhličitý a kyslík dle rovnice [11]:



Ozón nereaguje s amonnými soli, ale reaguje s plynným i kapalným amoniakem za vzniku dusičnanu amonného [11]:



Ozón oxiduje sulfidy na sírany, např. [11]:



Reakcí ozónu s elementární sírou nebo oxidem siřičitým vzniká kyselina sírová [11]:



V plynné fázi reaguje sulfan s ozónem dle rovnice:

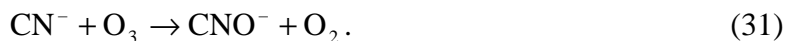


V kapalném médiu je sulfan v prvním kroku oxidován na síru a v druhém přímo na kyselinu sírovou:



kde obě reakce probíhají současně [11].

Ozón také oxiduje toxické kyanidy na mnohokrát méně toxické kyanatany [11]:



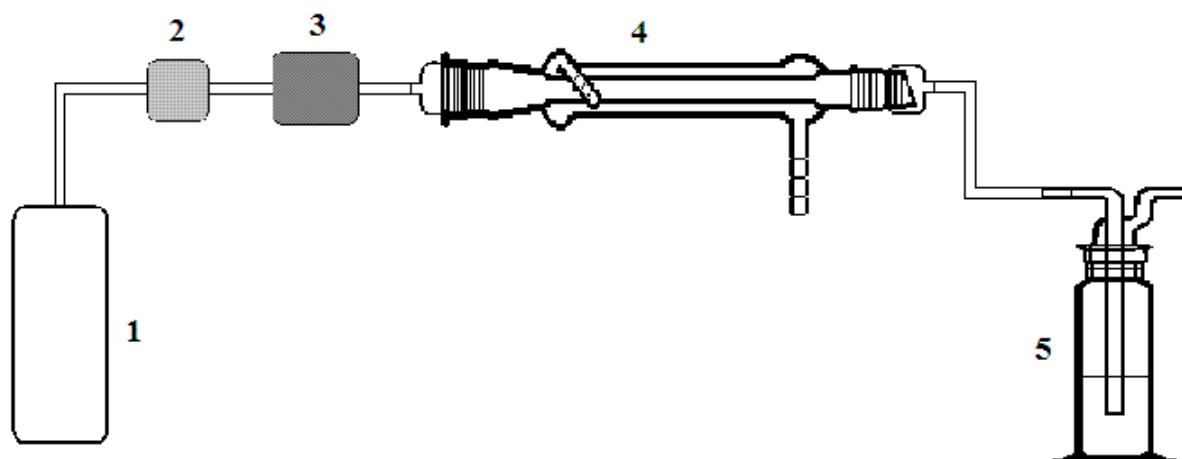
Při kterémkoli využití ozónu je třeba zvážit, s jakými látkami přijde ozón do styku. Chceme-li ho dopravit z místa výroby do místa použití, musíme dát pozor na rozkladné procesy, tzn. použít materiály, které jsou vysoce odolné vůči ozónu a nepodporují jeho rozklad a zamezit přítomnosti katalyzátorů a jiných látek rozkládajících ozón. Zatímco pokud ho chceme účelně rozkládat pro další využití (např. vzniklých radikálů), nebo ho chceme odfiltrvat v místech, kde je ho nadbytek, použijeme vhodný katalyzátor a materiál, který ozón rozkládá.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

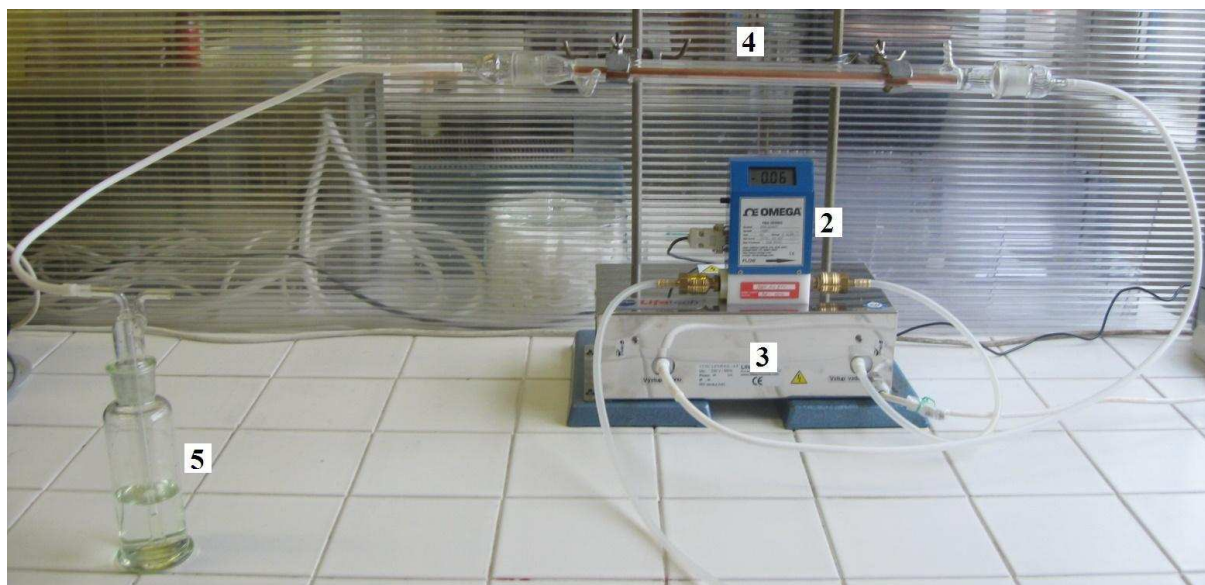
#### 3.1 Instrumentace

##### 3.1.1 Reakční nádoba

Jako reakční nádoba byl použit skleněný Liebigův chladič s dvěma normovanými závitů délky 400 mm a vnějším průměrem 24 mm. Na něj byly nasazeny dva skleněné nástavce, na které byly napojeny PTFE hadičky, jedna sloužící pro přívod ozónu z ozonizátoru a druhá pro odvod ozónu do promývací láhve s  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztokem KI. Do Liebigova chladiče se vkládaly jednotlivé zkoumané materiály. Bylo to pět dutých tyčí o stejných rozměrech (délka 400 mm, vnější průměr 10 mm, vnitřní průměr 7 mm) vyrobených z těchto kovů: nerez, mosaz, měď, hliník a železo. Schéma aparatury je znázorněno na obr. 5 a 6.



Obr. 5: Schéma aparatury: 1 – technický (resp. syntetický) vzduch, 2 – průtokoměr, 3 – ozonizátor, 4 – reakční nádoba (Liebigův chladič), 5 – promývací láhev



Obr. 6: Experimentální uspořádání průtokoměru (2), ozonizátoru (3), reakční nádoby (Liebigův chladič, 4) se zkoumaným materiálem a promývací láhve (5).

### 3.1.2 Generátor ozónu

Ozón byl vyráběn ozonizátorem (výrobce Lifetech, typ: Lifepool), který funguje na základě bariérového výboje. Jeho výkon lze nastavit na stupnici od 0 do 6, maximální výkon je  $0,5 \text{ g O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Ozón byl produkován buď z technického vzduchu, a nebo ze syntetického vzduchu (smícháním dusíku a kyslíku v poměru 4 : 1, aby se zamezilo vlivu vzdušné vlhkosti, která má podstatný vliv na rozklad ozónu). Vzduch byl do ozonizátoru přiváděn gumovou hadičkou a z ozonizátoru PTFE hadičkou do Liebigova chladiče. Průtok přiváděného technického vzduchu do ozonizátoru byl nastavován průtokoměrem Omega, který operuje v rozsahu 0 až  $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ . Průtoky dusíku a kyslíku pro vytvoření syntetického vzduchu byly nastavovány průtokoměry Omega operujícími v rozsahu 0 až  $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 3.1.3 Ostatní příslušenství a chemikálie

K měření reakční doby byly použity stopky. Ozón, který prošel přes Liebigův chladič, byl při každém měření odváděn do promývací lahve obsahující  $100 \text{ ml } 0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku KI. K titraci zreagovaného roztoku byl použit  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztok  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  za okyselení  $10 \text{ ml HCl}$  a přidavku škrobového mazu. Pro měření absorbance roztoku vzniklého reakcí KI a  $\text{O}_3$  byl použit jednopaprskový UV–VIS spektrometr Helios Omega. Absorbance jednotlivých vzorků byla stanovována v plastových kyvetách o standardních rozměrech  $1 \times 1 \times 4,5 \text{ cm}$ . Zkoumané materiály byly čištěny ethanolem (zvenku pomocí buničiny, zevnitř kartáčkem).

## 3.2 Metodika a průběh experimentu

Při každé sérii měření byl na průtokoměru nastaven určitý průtok vzduchu, jenž vstupoval do ozonizátoru, a určitý výkon ozonizátoru. Každá série měření probíhala po určitou dobu, po kterou byl zapnut ozonizátor (0,5; 1,0; 1,5 nebo 5,0 min). Vyrobený ozón byl veden

z ozonizátoru PTFE hadičkou do Liebigova chladiče, ve kterém byl umístěný zkoumaný materiál. Odtud byl veden opět PTFE hadičkou do promývací láhve obsahující 100 ml  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku jodidu draselného. Zde docházelo k reakci, při které vznikál jod:



Množství vzniklého jodu bylo úměrné množství přivedeného ozónu a bylo následně stanovováno dvěma metodami: jodometrickou titrací a spektrofotometrickou metodou.

Byly proměřeny tři série měření prošlého ozónu přes prázdnou reakční nádobu (bez zkoumaných materiálů) vyrobeného z technického vzduchu, a to při reakčních dobách 0,5; 1,0 a 5,0 min. U všech těchto tří sérií byly postupně měněny experimentální parametry: různý výkon ozonizátoru při konstantním průtoku vzduchu a různý průtok vzduchu při konstantním výkonu ozonizátoru.

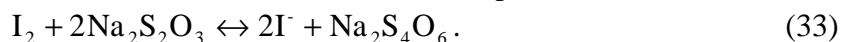
Dále bylo proměřeno pět sérií pro prošlý ozón (vyrobený z technického vzduchu) přes pět různých materiálů: nerez, mosaz, měď, hliník a železo. Před každým měřením byly materiály očištěny standardním způsobem pomocí ethanolu. V těchto sériích bylo provedeno vždy několik měření pro různé reakční doby (0,5; 1,0 a 1,5 min), při různých průtocích vzduchu, ale vždy při stejném výkonu ozonizátoru, a to při střední hodnotě 3, jelikož předchozí měření ukázaly, že výkon ozonizátoru při reakčních časech 0,5 a 1,0 min téměř neovlivňuje množství vyprodukovaného ozónu.

Na závěr byly provedeny čtyři měření skrz prázdnou reakční nádobu za použití syntetického vzduchu. Dvě měření při průtoku  $0,6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  po dobu 0,5 a 1,0 min a dvě měření při průtoku  $0,9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , taktéž po dobu 0,5 a 1,0 min.

### 3.3 Metody stanovení ozónu

#### 3.3.1 Jodometrická titrace

Touto metodou bylo zjišťováno celkové množství ozónu, které prošlo přes reakční nádobu do promývací láhve s nadbytkem  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku jodidu draselného. Úměrně ku množství ozónu vznikál jod, který zbarvoval roztok žlutě. Tento roztok byl okyselen 10 ml  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyseliny chlorovodíkové a množství vyloučeného jodu se stanovovalo titrací  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku thiosíranu sodného až do odbarvení. Titrace probíhá dle rovnice:



Jelikož odbarvení světle žlutého roztoku není moc dobře rozpoznatelné, byl přidáván pro zcitlivění reakce škrobový maz, který reaguje se stopami jodu a zbarvuje roztok domodra. 1 ml spotřebovaného thiosíranu sodného na titraci pak odpovídá 1,2 mg  $\text{O}_3$ .

#### 3.3.2 Spektrofotometrická metoda

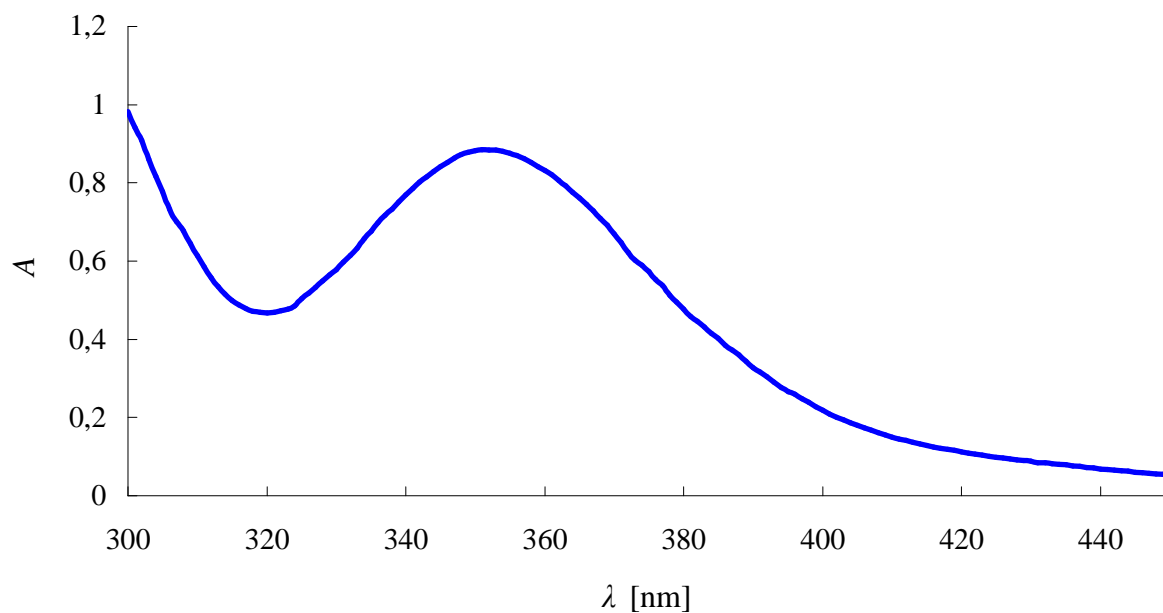
Touto metodou byla stanovována koncentrace vyloučeného jodu, který vznikál reakcí 100 ml  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku jodidu draselného s ozónem. Při každém měření byl odebraný vzorek roztoku (cca 3 ml) nalit do plastové kyvety a jednopaprskovým UV–VIS spektrometrem Helios Omega byla změřena absorbance při fixní vlnové délce 352 nm (při této vlnové délce dosahuje absorpční spektrum žlutého roztoku jodu maxima, jak lze vidět na



obr. 7). Jako blank byl použit  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztok KI. Po změření absorbance byl vzorek z kyvety vrácen do titrační baňky ke zbylému množství a byla provedena jodometrická titrace. Koncentrace ozónu se z naměřené absorbance vypočítala dle kalibrační rovnice:

$$A = 26746c_{\text{O}_3} - 0,2162. \quad (34)$$

Kalibrace byla provedena pomocí jodometrické titrace (viz kapitola 4.1).



Obr. 7: Absorpční spektrum roztoku jodu

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Předmětem této práce bylo prostudovat, v jaké míře dochází k rozkladu ozónu na pevných površích, konkrétně na pěti kovových materiálech: nerez, bronz, měď, hliník a železo. Aby bylo možné stanovit, jaké množství ozónu jednotlivé materiály rozkládají, bylo nejprve provedeno měření skrz prázdnou reakční trubici. Při tomto měření bylo vyzkoušeno různé nastavení průtoku vzduchu a výkonu ozonizátoru a bylo provedeno pro tři různé reakční časy. Díky tomu byly vyhodnoceny nejvhodnější podmínky pro následné měření s danými materiály tak, aby byly znatelné rozdíly mezi množstvím prošlého ozónu skrz tyto jednotlivé materiály. Na závěr byla proměřena série měření za použití syntetického vzduchu, a tím bylo zjištěno, jaký vliv má vlhkost technického vzduchu na rozklad ozónu.

### 4.1 Série měření skrz prázdnou reakční trubici

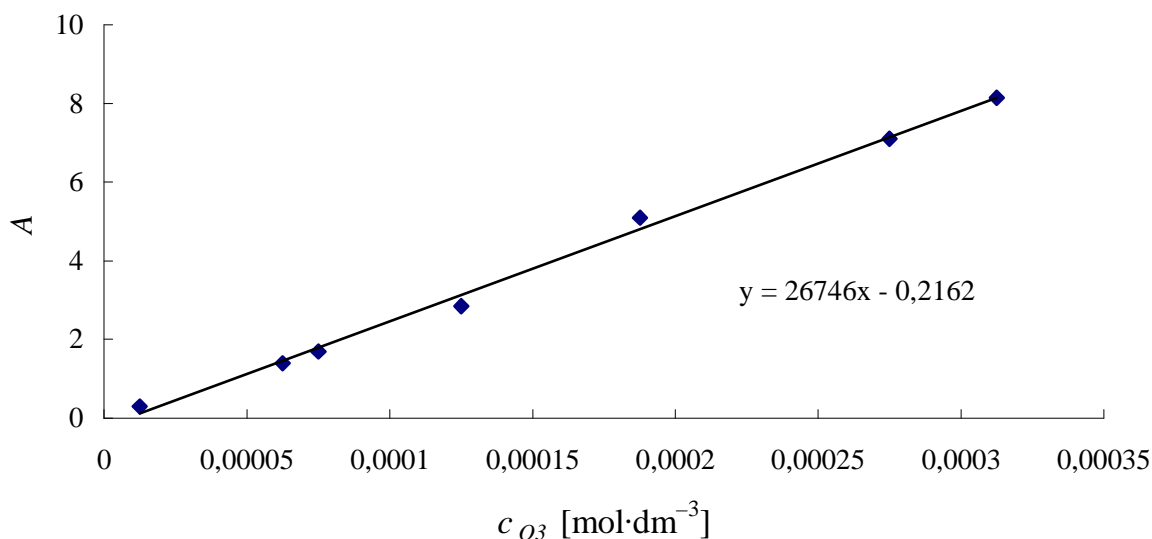
Byly provedeny tři série měření pro časy 0,5; 1,0; a 5,0 min. V každé sérii byly provedeny měření s měnícím se průtokem vzduchu za konstantního výkonu ozonizátoru a s měnícím se výkonem ozonizátoru za konstantního průtoku vzduchu.

Pomocí jodometrické titrace byla provedena kalibrace pro stanovení koncentrace ozónu z absorbance. K tomuto účelu byly použity hodnoty získané při měření pro reakční čas 1,0 min. Získaná kalibrační křivka a rovnice jsou zobrazeny na obr. 8.

Při jodometrické titraci bylo ze spotřeby  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  vypočteno množství prošlého ozónu, které je shrnuto v tabulkách 2, 3 a 4 spolu s absorbancemi naměřenými na spektrofotometru. Z množství ozónu stanoveném titrací byla vypočtena koncentrace ozónu. Z absorbance byla také spočítána koncentrace ozónu, a to dle kalibrační rovnice:

$$A = 26746c_{\text{O}_3} - 0,2162 \quad (35)$$

(viz. obr. 8). Koncentrace ozónu se stanovovala v jednotkách  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , přičemž se jedná o vygenerovaný ozón v  $\text{dm}^3$  vzduchu. Porovnání těchto koncentrací stanovených dvěma metodami v závislosti na různých experimentálních podmínkách znázorňují obr. 9 – 12. Obr. 13 a 14 zobrazují koncentrace stanovené pouze jodometrickou titrací.



Obr. 8: Kalibrační přímka – závislost absorbance naměřené na spektrofotometru na koncentraci  $O_3$  vypočtené z množství  $O_3$  stanoveném jodometrickou titrací (reakční čas 1,0 min)

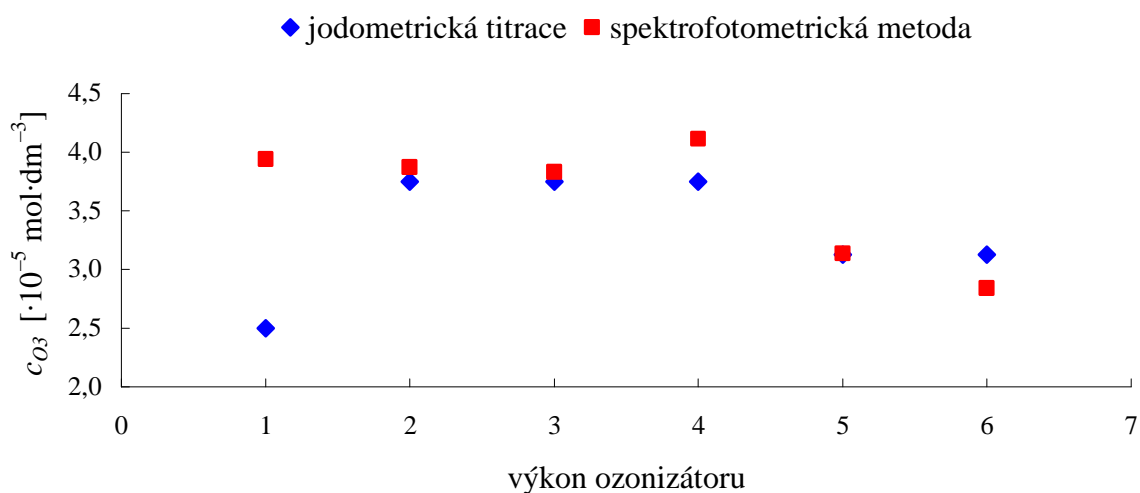
#### 4.1.1 Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 0,5 min

Při měření po dobu 0,5 min vznikalo pouze malé množství ozónu, na jehož titraci stačilo obvykle jen pár kapek titračního činidla. Při těchto nižších koncentracích je tedy stanovení ozónu jodometrickou titrací poměrně nepřesné. Výrazně přesnější je spektrofotometrické stanovení z absorpce.

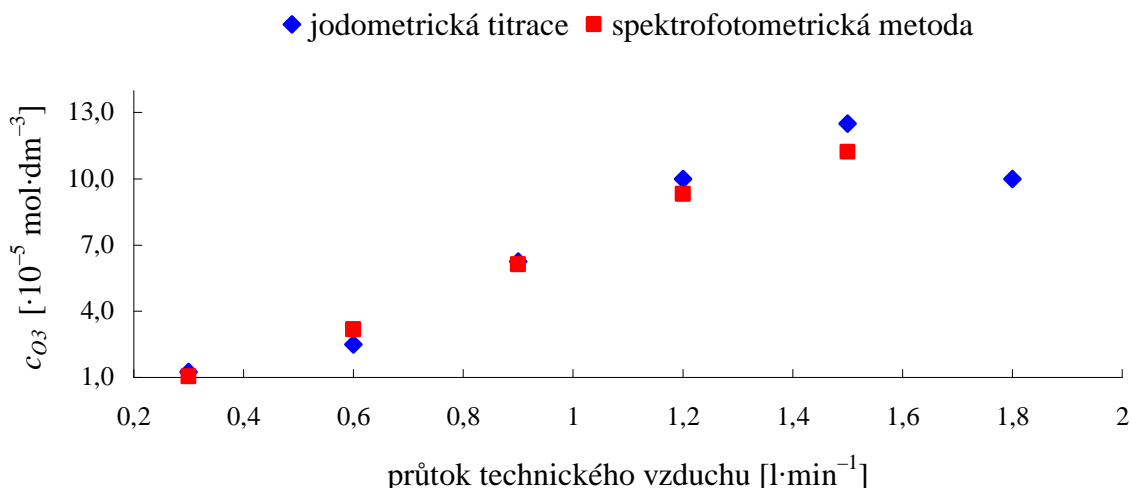
Získané výsledky ukazují, že při konstantním průtoku vzduchu vzniká nejvíce ozónu při nastavení výkonu ozonizátoru na hodnotu 4. Při konstantním výkonu ozonizátoru pak se zvyšujícím se průtokem vzduchu roste i koncentrace vygenerovaného ozónu. Odlehlé hodnoty při nejnižším výkonu 1 a při nejvyšším průtoku  $1,8 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$  stanovené titrací (viz obr. 9 a 10) jsou pravděpodobně způsobeny chybou při titraci. V ostatních případech si stanovené hodnoty koncentrace ozónu odpovídají.

Tabulka 2: Výsledky měření stanovené jodometrickou titrací a spektrofotometrickou metodou pro reakční čas 0,5 min

metoda stanovení ozónu		jodometrická titrace	spektrofotometrie
průtok vzduchu [l·min <sup>-1</sup> ]	výkon ozonizátoru	množství O <sub>3</sub> [mg]	absorbance
0,6	1	0,12	0,838
0,6	2	0,18	0,819
0,6	3	0,18	0,809
0,6	4	0,18	0,884
0,6	5	0,15	0,623
0,6	6	0,15	0,544
0,3	3	0,06	0,066
0,6	3	0,12	0,636
0,9	3	0,30	1,420
1,2	3	0,48	2,273
1,5	3	0,60	2,782
1,8	3	0,48	3,537



Obr. 9: Závislost koncentrace O<sub>3</sub> stanovené dvěma metodami na výkonu ozonizátoru pro reakční čas 0,5 min (při konstantním průtoku technického vzduchu 0,6 l·min<sup>-1</sup>)



Obr. 10: Závislost koncentrace  $O_3$  stanovené dvěma metodami na průtoku technického vzduchu pro reakční čas 0,5 min (při konstantním výkonu ozonizátoru na hodnotě 3)

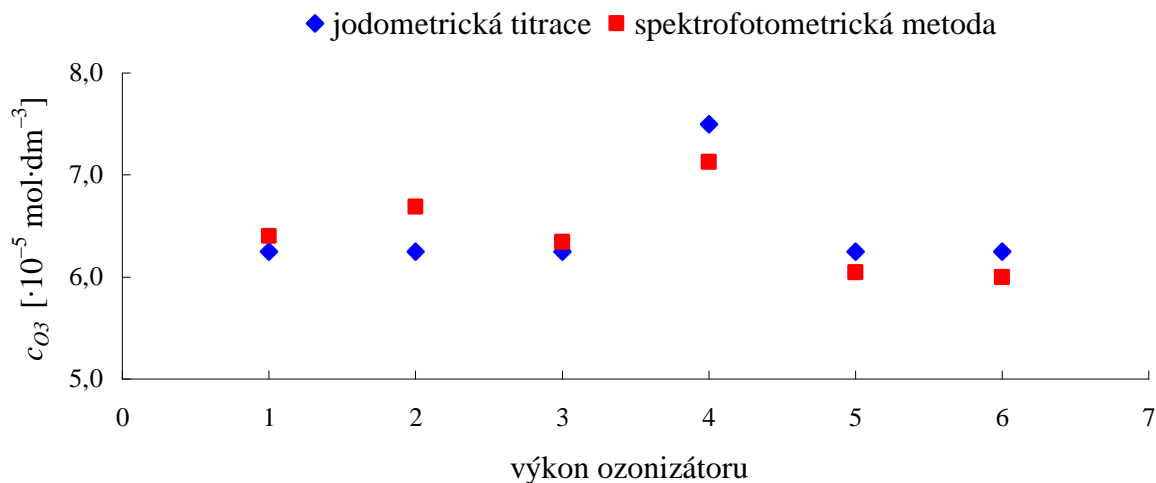
#### 4.1.2 Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 1,0 min

V této sérii již hodnoty koncentrací ozónu stanovené jodometrickou titrací a spektrofotometrií více korespondují než u série předešlé, protože množství generovaného ozónu bylo větší. Přesto u nižších koncentrací je přesnější stanovení spektrofotometrickou metodou.

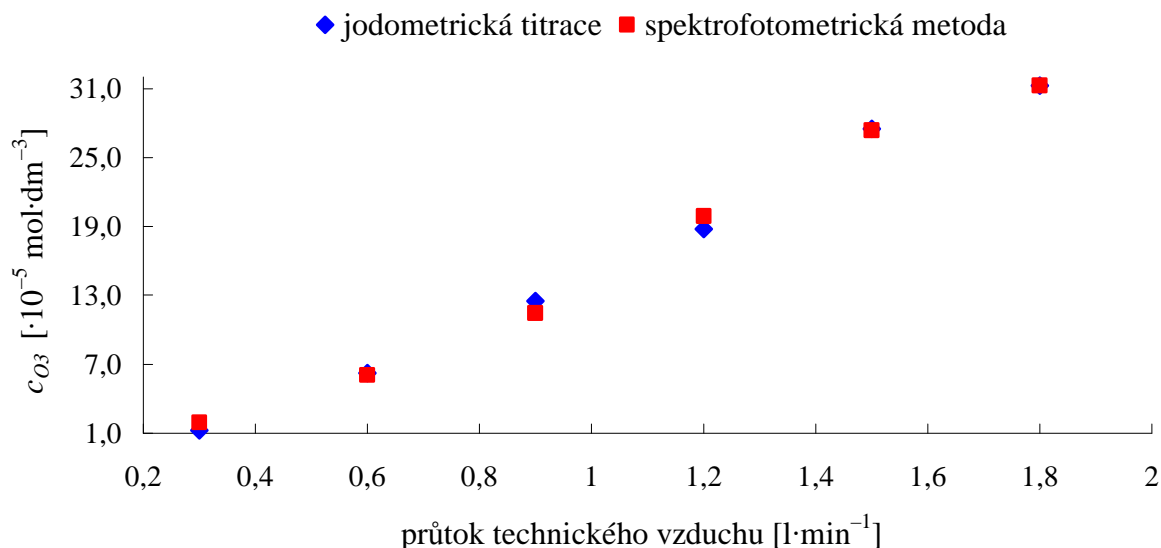
Stejně jako u předešlé série, i zde podle výsledků vznikalo nejvíce ozónu při výkonu ozonizátoru nastaveném na hodnotu 4 a se zvyšujícím se průtokem vzduchu vzrůstala koncentrace ozónu.

Tabulka 3: Výsledky měření stanovené jodometrickou titrací a spektrofotometrickou metodou pro reakční čas 1,0 min

metoda stanovení ozónu		jodometrická titrace	spektrofotometrie
průtok vzduchu [l·min <sup>-1</sup> ]	výkon ozonizátoru	množství $O_3$ [mg]	absorbance
0,6	1	0,30	1,496
0,6	2	0,30	1,572
0,6	3	0,30	1,481
0,6	4	0,36	1,690
0,6	5	0,30	1,400
0,6	6	0,30	1,388
0,3	3	0,06	0,302
0,6	3	0,30	1,402
0,9	3	0,60	2,839
1,2	3	0,90	5,098
1,5	3	1,32	7,098
1,8	3	1,50	8,142



Obr. 11: Závislost koncentrace  $O_3$  stanovené dvěma metodami na výkonu ozonizátoru pro reakční čas 1,0 min (při konstantním průtoku technického vzduchu  $0,6 \text{ l}·\text{min}^{-1}$ )



Obr. 12: Závislost koncentrace  $O_3$  stanovené dvěma metodami na průtoku technického vzduchu pro reakční čas 1,0 min (při konstantním výkonu ozonizátoru na hodnotě 3)

#### 4.1.3 Měření skrz prázdnou reakční nádobu pro reakční čas 5,0 min

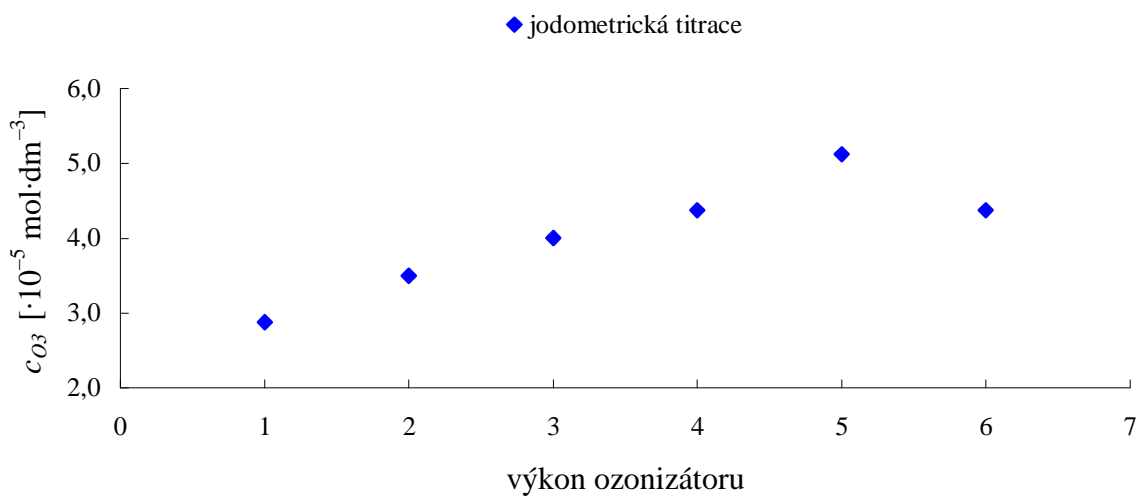
U této série měření za dobu 5,0 min vznikalo výrazně větší množství ozónu, které se poměrně přesně stanovovalo pomocí jodometrické titrace. Pro spektrofotometrii byly ovšem některé vzorky příliš koncentrované (viz. tabulka 4), a jelikož u této série nebyly měřené roztoky předem ředěny, nebylo možné určit jejich absorbanci. Proto spektrofotometrie nebyla zařazena do grafů 13 a 14.

Nejvíce ozónu bylo generováno, na rozdíl od předešlých sérií, při nastaveném výkonu ozonizátoru na hodnotu 5. Se zvyšujícím se průtokem vzduchu rostla koncentrace ozónu, stejně tak jako během předchozích dvou sérií.

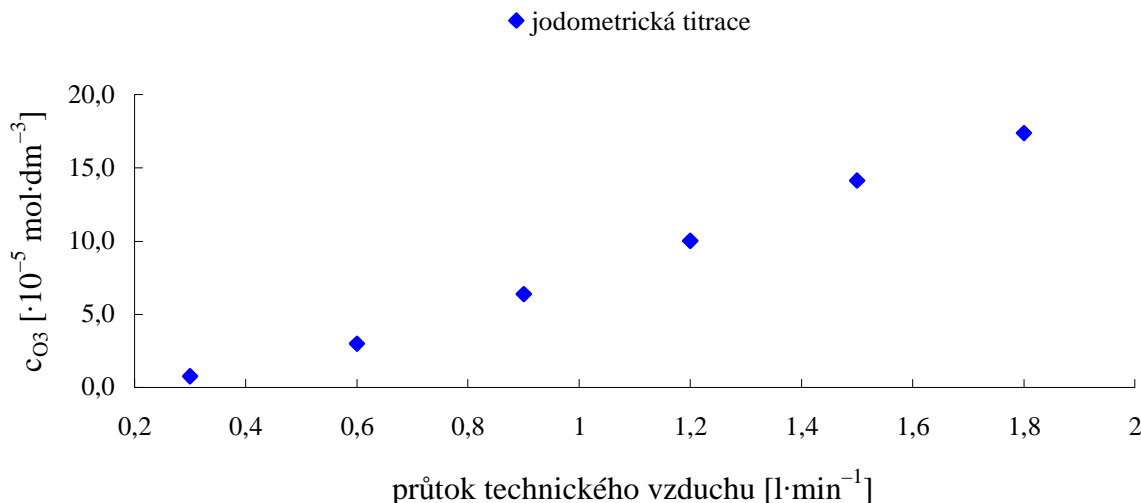
Kvůli velkému množství ozónu vzniklému za dobu 5,0 min není tento reakční čas vhodný pro měření se zkoumanými materiály, jelikož by byly špatně znatelné rozdíly mezi množstvím ozónu, které prošlo přes jednotlivé materiály.

Tabulka 4: Výsledky měření stanovené jodometrickou titrací a spektrofotometrickou metodou pro reakční čas 5,0 min

metoda stanovení ozónu		jodometrická titrace	spektrofotometrie
průtok vzduchu [l·min <sup>-1</sup> ]	výkon ozonizátoru	množství O <sub>3</sub> [mg]	absorbance
0,6	1	1,38	3,287
0,6	2	1,68	3,257
0,6	3	1,92	3,030
0,6	4	2,10	3,533
0,6	5	2,46	nelze určit
0,6	6	2,10	nelze určit
0,3	3	0,36	0,890
0,6	3	1,44	2,634
0,9	3	3,06	nelze určit
1,2	3	4,80	nelze určit
1,5	3	6,78	nelze určit
1,8	3	8,34	nelze určit



Obr. 13: Závislost koncentrace O<sub>3</sub> stanovené jodometrickou titrací na výkonu ozonizátoru pro reakční čas 5,0 min (při konstantním průtoku technického vzduchu 0,6 l·min<sup>-1</sup>)



Obr. 14: Závislost koncentrace  $O_3$  stanovené jodometrickou titrací na průtoku technického vzduchu pro reakční čas 5,0 min (při konstantním výkonu ozonizátoru na hodnotě 3)

## 4.2 Série měření skrz reakční trubici se zkoumanými materiály

Bylo provedeno pět sérií měření pro pět různých kovových materiálů (nerez, mosaz, měď, hliník a železo) při různém experimentálním nastavení. Podle výsledků z kapitoly 4.1 byly vyhodnoceny vhodné reakční časy (0,5; 1,0 a 1,5 min), vhodný průtok technického vzduchu (0,6 a 0,9 l·min<sup>-1</sup>) a výkon ozonizátoru (hodnota 3) tak, aby množství generovaného ozónu nebylo ani příliš malé, ani velké, a bylo tak možno pozorovat, v jaké míře způsobují jednotlivé materiály rozklad ozónu.

Naměřené hodnoty a vypočítané koncentrace ozónu stanovené jodometrickou titrací a fotometrií zobrazují tabulky 5 – 9, zvláště pro každý materiál. Porovnání hodnot koncentrací ozónu pro jednotlivé materiály je graficky znázorněno na obr. 15 a 16 a také v tabulce 10, kde jsou pro srovnání uvedeny i koncentrace ozónu prošlého skrz prázdnou reakční trubici při odpovídajícím experimentálním nastavení. Pro toto porovnání byly použity koncentrace stanovené spektrofotometrií, jelikož se jeví jako přesnější.

Množství ozónu, které je vlivem kovového materiálu rozloženo, je závislé na reakčním čase a průtoku vzduchu. Popsání těchto závislostí by ovšem vyžadovalo podrobnější prostudování. Proto ze získaných výsledků nelze jednoznačně určit, který z materiálů způsobuje největší a který nejmenší rozklad ozónu. Z měření však nespochybnitelně vyplývá, že ze zkoumaných materiálů nejméně ozón rozkládají nerez a hliník, jelikož ve všech případech experimentálního nastavení byly koncentrace ozónu pro tyto materiály vyšší než pro mosaz, měď a železo. Pouze v jednom měření (čas 0,5 min, průtok 0,9 l·min<sup>-1</sup>) byla koncentrace ozónu pro měď mírně vyšší než pro hliník. Nerez a hliník je proto možné považovat za vhodné materiály pro výrobu potrubí používané na dopravu ozónu. Zatímco mosaz, měď a železo jsou materiály nevhodné k tomuto účelu, protože na jejich povrchu probíhá výrazný rozklad ozónu. Vyvozené výsledky z provedeného měření odpovídají faktům uvedeným v teoretické části v kapitole 2.5, kde je zmíněno, že nerez a hliník jsou odolné vůči ozónu, zatímco měď a železo se používají jako katalyzátory při cíleném rozkládání ozónu.



A jelikož mosaz je slitinou mědi a zinku, tak právě katalytický vliv mědi způsobuje také výrazný rozklad ozónu na jejím povrchu.

Stanovené koncentrace ozónu jsou zatíženy jistou chybou měření. V tabulce 10 lze vidět, že koncentrace ozónu pro nerez a hliník jsou vyšší než u ozónu prošlého skrz prázdnou trubici, a to samozřejmě není prakticky možné. Proto byla stanovena nejistota měření na cca 8 %.

*Tabulky 5 – 9: Stanovené množství a koncentrace  $O_3$  jodometrickou titrací a absorbance a koncentrace  $O_3$  spektrofotometrickou metodou pro pět zkoumaných materiálů: nerez, mosaz, měď, hliník a železo*

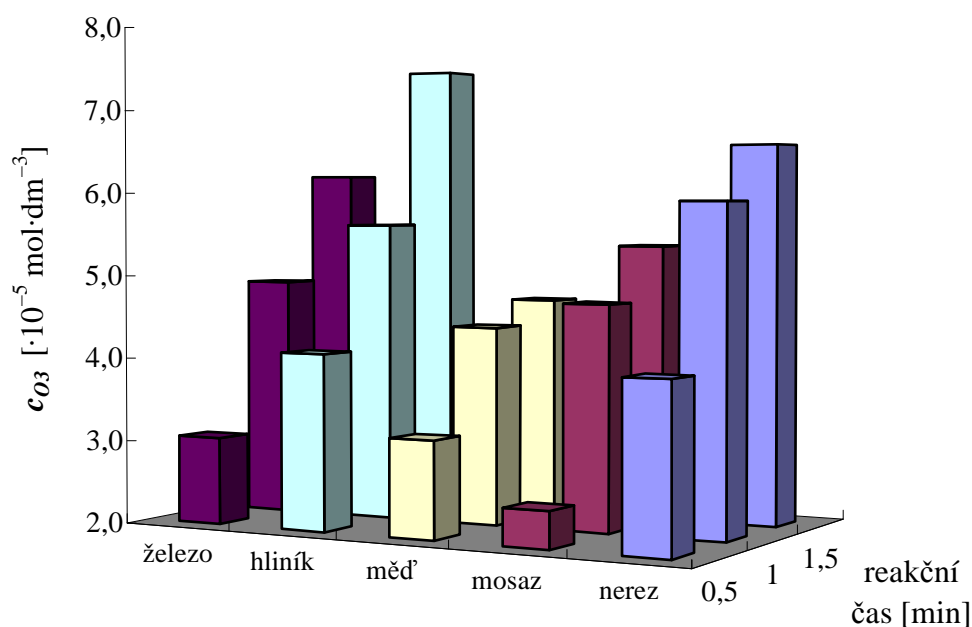
<b>NEREZ</b>						
metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [ $l \cdot min^{-1}$ ]	výkon ozonizátoru	množství $O_3$ [mg]	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]	A	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]
0,5	0,6	3	0,18	3,125	0,849	3,981
1,0	0,6	3	0,30	5,209	1,366	5,914
1,5	0,6	3	0,30	5,209	1,545	6,585
0,5	0,9	3	0,30	5,209	1,281	5,597
1,0	0,9	3	0,54	9,375	2,596	10,514

<b>MOSAZ</b>						
metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [ $l \cdot min^{-1}$ ]	výkon ozonizátoru	množství $O_3$ [mg]	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]	A	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]
0,5	0,6	3	0,12	2,083	0,436	2,438
1,0	0,6	3	0,24	4,167	1,039	4,693
1,5	0,6	3	0,24	4,167	1,215	5,349
0,5	0,9	3	0,24	4,167	1,110	4,960
1,0	0,9	3	0,42	7,292	2,197	9,022

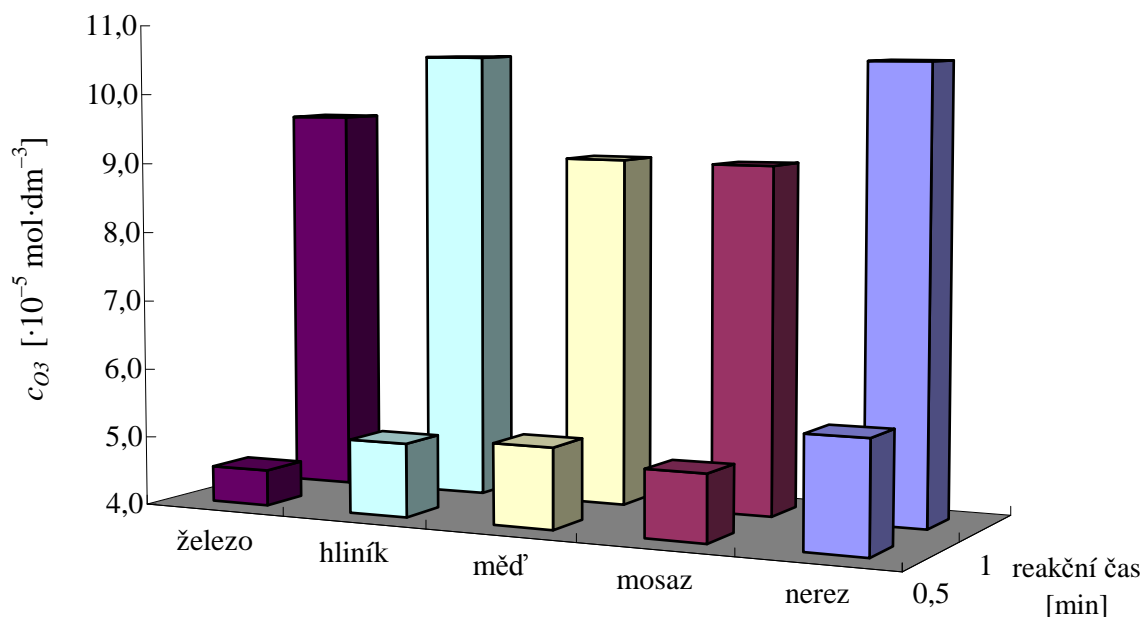
<b>MĚĎ</b>						
metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [ $l \cdot min^{-1}$ ]	výkon ozonizátoru	množství $O_3$ [mg]	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]	A	koncentrace $O_3$ [ $\cdot 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$ ]
0,5	0,6	3	0,12	2,083	0,629	3,159
1,0	0,6	3	0,18	3,125	0,955	4,380
1,5	0,6	3	0,24	4,167	1,028	4,652
0,5	0,9	3	0,24	4,167	1,165	5,165
1,0	0,9	3	0,48	8,334	2,206	9,056

HLINÍK						
metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [ $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	výkon ozonizátoru	množství $\text{O}_3$ [mg]	koncentrace $\text{O}_3$ [ $\cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	A	koncentrace $\text{O}_3$ [ $\cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
0,5	0,6	3	0,18	3,125	0,881	4,103
1,0	0,6	3	0,24	4,167	1,282	5,602
1,5	0,6	3	0,36	6,250	1,799	7,534
0,5	0,9	3	0,24	4,167	1,138	5,064
1,0	0,9	3	0,54	9,375	2,599	10,525

ŽELEZO						
metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [ $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	výkon ozonizátoru	množství $\text{O}_3$ [mg]	koncentrace $\text{O}_3$ [ $\cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	A	koncentrace $\text{O}_3$ [ $\cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
0,5	0,6	3	0,12	2,083	0,597	3,042
1,0	0,6	3	0,24	4,167	1,088	4,875
1,5	0,6	3	0,30	5,209	1,444	6,207
0,5	0,9	3	0,24	4,167	0,992	4,515
1,0	0,9	3	0,48	8,334	2,352	9,601



Obr. 15: Zobrazení koncentrací ozónu, které byly stanoveny spektrofotometrií při reakčních časech 0,5; 1 a 1,5 min (při průtoku technického vzduchu  $0,6 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ )



Obr. 16: Zobrazení koncentrací ozónu, které byly stanoveny spektrofotometrií při reakčních časech 0,5 a 1 min (při průtoku technického vzduchu  $0,9 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Tabulka 10: Shrnutí koncentrací  $O_3$  stanovených spektrofotometrií pro prázdnou reakční trubici a jednotlivé materiály

reakční čas [min]	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0
průtok vzduchu [ $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9
	koncentrace $O_3 [ \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} ]$				
prázdná trubice	3,833	6,344	neměřeno	6,117	11,423
nerez	3,981	5,914	6,585	5,597	10,514
mosaz	2,438	4,693	5,349	4,960	9,022
měď	3,159	4,380	4,652	5,165	9,056
hliník	4,103	5,602	7,534	5,064	10,525
železo	3,042	4,875	6,207	4,515	9,601

### 4.3 Série měření za použití syntetického vzduchu

Byly provedeny čtyři měření za použití ozónu generovaného ze syntetického vzduchu (směs kyslíku a dusíku v poměru 1 : 4) skrz prázdnou reakční trubici pro dva různé reakční časy (0,5 a 1,0 min) a pro dva průtoky vzduchu (0,6 a 0,9 l·min<sup>-1</sup>). U všech měření byl nastaven stejný výkon ozonizátoru (hodnota 3).

Výsledné hodnoty a vypočítané koncentrace ozónu stanovené dvěma metodami zobrazuje tabulka 11. V tabulce 12 jsou pak srovnány koncentrace ozónu generované z technického a syntetického vzduchu při stejném reakčním čase a stejném průtoku vzduchu. K tomuto účelu byly vybrány koncentrace stanovené spektrofotometrií.

Ze získaných výsledků je jasné patrné, že vzdušná vlhkost má podstatný vliv na rozklad ozónu. Při generaci ozónu z technického vzduchu, který obsahuje vzdušnou vlhkost, docházelo až k několikanásobnému snížení koncentrace O<sub>3</sub> oproti ozónu vyrobeného ze syntetického vzduchu. Negativní efekt vodních par na generaci ozónu je již zmíněný v kapitole 2.3.1. Tento jev se vysvětluje tak, že molekuly vody reagují s atomárním kyslíkem a vzniká OH, čímž se snižuje koncentrace atomárního kyslíku a tím pádem i množství generovaného ozónu.

*Tabulka 11: Stanovené množství a koncentrace O<sub>3</sub> jodometrickou titrací a absorbance a koncentrace O<sub>3</sub> spektrofotometrickou metodou při použití ozónu generovaného ze syntetického vzduchu (kyslík a dusík 1 : 4)*

metoda stanovení ozónu			jodometrická titrace		spektrofotometrie	
reakční čas [min]	průtok vzduchu [l·min <sup>-1</sup> ]	výkon ozonizátoru	množství O <sub>3</sub> [mg]	koncentrace O <sub>3</sub> [ $\cdot 10^{-4}$ mol·dm <sup>-3</sup> ]	A	koncentrace O <sub>3</sub> [ $\cdot 10^{-4}$ mol·dm <sup>-3</sup> ]
0,5	0,6	3	0,66	1,375	3,476	1,380
1,0	0,6	3	1,20	2,500	6,25	2,418
0,5	0,9	3	0,78	1,625	3,691	1,461
1,0	0,9	3	1,32	2,750	6,75	2,605

*Tabulka 12: Srovnání koncentrací ozónu generovaného z technického a syntetického vzduchu (spektrofotometrická metoda)*

		technický vzduch	syntetický vzduch
reakční čas [min]	průtok vzduchu [l·min <sup>-1</sup> ]	koncentrace O <sub>3</sub> [ $\cdot 10^{-5}$ mol·dm <sup>-3</sup> ]	koncentrace O <sub>3</sub> [ $\cdot 10^{-5}$ mol·dm <sup>-3</sup> ]
0,5	0,6	3,833	13,805
1,0	0,6	6,344	24,176
0,5	0,9	6,117	14,609
1,0	0,9	11,423	26,046

## 5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této práce bylo prozkoumat, v jaké míře dochází k rozkladu ozónu při styku s pěti různými kovovými materiály. Zkoumané materiály byly následující: nerezová ocel, mosaz, měď, hliník a železo. Množství rozloženého ozónu bylo sledováno zaznamenáváním koncentrace prošlého ozónu pomocí dvou metod – jodometrické titrace a spektrofotometrie. Nejprve byly provedeny série měření, kdy ozón procházel pouze skrz prázdnou reakční trubici. To posloužilo jednak ke kalibraci spektrofotometrického stanovení koncentrace ozónu pomocí jodometrické titrace a také k odhadnutí vhodných experimentálních podmínek a reakčního času pro následující měření se zkoumanými materiály.

Ze získaných výsledků bylo vyhodnoceno, že z daných kovů nejméně rozkládají ozón nerezová ocel a hliník. Proto jsou to materiály vhodné na výrobu potrubí pro dopravování ozónu z generátoru do místa využití při minimálních ztrátách. Který materiál je zcela nejvhodnější, zda nerez nebo hliník, nebylo jednoznačně zjištěno, jelikož rozklad ozónu na pevných površích je evidentně závislý na čase i dalších experimentálních podmínkách a popis této závislosti by vyžadoval hlubší prostudování. Zbývající tři materiály – mosaz, měď a železo nejsou vhodné k výše uvedenému účelu. Koncentrace ozónu prošlého přes tyto kovy byly již významně nižší. Železo i měď, která je součástí mosazi, totiž patří mezi katalyzátory způsobující rozklad ozónu.

Dalším předmětem této práce bylo zjistit, jak ovlivňuje vzdušná vlhkost rozklad ozónu. Zatímco pro všechna předchozí měření byl použit ozón generovaný z technického vzduchu, který obsahuje vzdušnou vlhkost, pro závěrečnou sérii byl použit ozón generovaný ze syntetického vzduchu, tedy směsi čistého kyslíku a dusíku. Koncentrace ozónu vyrobeného ze syntetického vzduchu byla až několikanásobně vyšší než koncentrace ozónu vyrobeného z technického vzduchu. Vodní páry obsažené v technickém vzduchu reagují s atomárním kyslíkem, z kterého v generátoru vzniká ozón, a tím přímo snižují množství vyrobeného ozónu.

Jako pokračování této práce bude možné provádět testování dalších pevných povrchů, a to především na bázi polymerů, jako jsou různé plasty a nebo gumy využívané na výrobu hadic (např. silikon, PVC, PE, PP, teflon a jiné). Dalším možným předmětem zkoumání by mohlo být porovnání generace ozónu ze syntetického vzduchu obsahujícího i příměsi oxidů dusíku, popřípadě  $\text{CO}_2$ , které také mohou jeho tvorbu ovlivňovat.

Získané výsledky z provedeného experimentu byly použity na vytvoření příspěvku na mezinárodní konferenci HAKONE XII (XII<sup>th</sup> International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry), která se uskuteční v září na Slovensku v Trenčianských Teplicích. Abstrakt k příspěvku k této konferenci je uveden v příloze.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2<sup>nd</sup> ed. University of Leeds, U.K., School of Chemistry, 1997. 1341 p. ISBN 0 7506 3365.
- [2] SEDLÁKOVÁ, V. Ozón a jeho historie. *Česká stomatologická akademie* [online]. prosinec 2009, [cit. 2010-02-17]. Dostupné z WWW: <http://www.dentalcare.cz/odbclan.asp?ctid=76&arid=1067>.
- [3] Encyklopedie plynů, Air liquide 2009. Dostupné 17. 2. 2010 z WWW: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?CountryID=32&GasID=137&LanguageID=17>.
- [4] Reed Organic Chemistry Online, Reed College. Dostupné 27. 2. 2010 z WWW: <http://academic.reed.edu/chemistry/roco/Resonance/hybrid.html>.
- [5] Lifetech, ozone & UV technology, Brno. Dostupné 19. 2. 2010 z WWW: <http://www.lifetech.cz/cz/ozon/text.html?id=80&menu=5>.
- [6] JECH, Č. *V zájmu života ochraňujeme ozonovou vrstvu*. 2. vyd. Brno: Děti Země, 1993. 35 s. ISBN 80-901355-4-4.
- [7] Výukový materiál katedry geografie PřF MU, dostupné 27. 2. 2010 z WWW: [http://www.sci.muni.cz/~dobro/ozon\\_1.htm](http://www.sci.muni.cz/~dobro/ozon_1.htm).
- [8] VIOLOVÁ, A. *Ozón*. Bratislava: Štatistické a evidenčné vydavateľstvo tlačív, a. s., 1994. 23 s. ISBN 80-88707-00-5.
- [9] KUMAR, N., et. al. Ag-modified H-Beta, H-MCM-41 and SiO<sub>2</sub>: Influence of support, acidity and Ag content in ozone decomposition at ambient temperature. *Catalysis Today* [online]. 15 January 2007, vol. 119, [cit. 2010-02-28]. Dostupný z WWW: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).
- [10] Český institut – vesmír, dostupné 27. 2. 2010 z WWW: <http://ao-institut.sk/texty/Vesmir/17-Ozon-otazka-zivota-a-smrti-sk.html>.
- [11] HORVÁTH, M.; BILITZKY, L.; HÜTTNER, J. *Ozone*. Budapest : Akadémiai Kiadó, 1985. 350 p. s. ISBN 9630533588.
- [12] DŘÍMAL, J. Ozon v moderních technologiích úpravy pitné vody. [online]. duben 2001, [cit. 2010-02-28]. Dostupný z WWW: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/ozon2.pdf>.

- [13] RICE, R. G. Uses for Ozone in Treating Agricultural Products and Foods. *International Ozone Association* [online]. 1 September 2006, [cit. 2010-03-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.io3a.org/AFTF.pdf>>.
- [14] Aplikace O3. Dostupné 3. 3. 2010 z WWW: <<http://www.aplikaceo3.cz/?page=4>>.
- [15] ORSZÁGH, J. *Plazmochemické procesy v korónovom výboji*. Bratislava, 2009. 106 s. Dizertační práce. Univerzita Komenského, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra experimentálnej fyziky .
- [16] Výukový materiál FCH, VUT, Praktikum z plazmochemie I, návod k úloze: Studium generace ozónu. Dostupné 8. 3. 2010 z WWW: <[www.vutbr.cz/elearning](http://www.vutbr.cz/elearning)>.
- [17] BADER, H.; HOIGNÉ, J. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water research* [online]. 20 May 1980, vol. 15, [cit. 2010-03-27]. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [18] BADER, H. Determination of Ozone In Water By The Indigo Method: A Submitted Standard Method . *Ozone: Science & Engineering* [online]. 1982, vol. 4, [cit. 2010-03-27]. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [19] FELIX, E., P.; CARDOSO, A., A. Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2006, vol. 17, n. 2, [cit. 2010-03-27]. Dostupný z WWW: <[www.scielo.br](http://www.scielo.br)>. ISSN 0103-5053.
- [20] Influence of Ozone on Silicone Rubber and Other Types of Rubber, Chemie und ihre Didaktik, Bergische Universität Wuppertal. Dostupné 15. 3. 2010 z WWW: <[http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/en/exp/prop06.htm](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/en/exp/prop06.htm)>.
- [21] OBVINTSEVA, A., D., KLIMUK, A., I., et al. A Study of Sorption and Decomposition of Ozone on Microfibrous Filtering Materials. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 3 October 2007, vol. 81, n. 4, [cit. 2010-03-17]. Dostupný z WWW: <[www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)>. ISSN 1070-4272.
- [22] KONOVA, P., NAYDENOV, A., et al. Decomposition of ozone on Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst for abatement of waste gases emissions. *Catalysis Today* [online]. 30 September 2008, vol. 137, [cit. 2010-03-16]. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.
- [23] ENNAN, A., A., RAKITSKAYA, T., L., et al. Kinetics and mechanism of low-temperature ozone decomposition by Co-ions adsorbed on silica. *Catalysis Today* [online]. 12 November 1999, vol. 53, [cit. 2010-03-16]. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>.

## **SEZNAM PŘÍLOH**

1. Abstrakt k příspěvku na konferenci „HAKONE XII (XII<sup>th</sup> International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry)” v Trenčianských Teplicích (Slovensko)



## **Influence of Solid Surface Material on Ozone Decomposition**

František Krčma, Zdenka Kozáková, Eliška Krejsková

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic; e-mail: krcma@fch.vutbr.cz*

This contribution presents results obtained from the investigation of ozone generation and decomposition processes in the interaction with various solid surfaces. Ozone was generated by commercial ozonizer Lifetech with the production efficiency up to 0.5 g of ozone per hour. Both technical and synthetic air (mixture of nitrogen and oxygen 80:20) with gas flow varying from 0.3 to 1.8 L/min was used for ozone production. Absolute ozone concentration was determined by iodometric titration: Output gas containing generated ozone was let bubbling through 0.2 M KI solution to produce iodine. Bubbling time was varying from 30 seconds to 5 minutes according to other experimental conditions. Final yellow coloured solution was analysed by absorption spectroscopy and subsequently titrated by 0.05 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  to determine iodine and related ozone concentration. Changes of ozone concentration were monitored by photochemical method based on the UV light (Hg: 254 nm) absorption by ozone, too.

Special Pyrex glass reactor (length of 40 cm) was inserted into the apparatus between the ozonizer and ozone determination spots. Various solid materials, especially metals (steel, stainless steel, copper, brass or aluminium), in the form of hollow tubes (total surface of  $2.26 \text{ dm}^2$ ) were placed in the reactor during the experiment. Changes of ozone concentration determined after the reactor with particular solid material were observed and compared to results of ozone pure production. Moreover, influence of experimental parameters such as power of ozonizer, gas flow rate, gas content and its purity on ozone formation was studied, too. Both input power and gas flow rate had positive effects on ozone formation. On the other hand, gas purity significantly influenced ozone production so that in technical air this process was decreased due to the presence of water vapour and its effect causing ozone additional decomposition.